

ADHESIVOS DE LAMINACIÓN SIN DISOLVENTES RETORTABLES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La solicitud reivindica la prioridad de la solicitud EP 22209746.1, que se incorpora al presente documento como referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a adhesivos de dos componentes sin disolventes y al uso de dichos adhesivos para proporcionar laminados para aplicaciones de retorta.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La retorta es un proceso bien conocido en la industria del envasado en el que bolsas herméticamente selladas que contienen alimentos húmedos se procesan a temperaturas elevadas, normalmente superiores a 100 °C, para cocinar y esterilizar los alimentos.

Los adhesivos a base de solventes se utilizan en aplicaciones de retorta, ya que proporcionan la fuerza de unión entre las capas del laminado del envase en las condiciones del proceso de retorta que se requiere para garantizar la integridad del laminado sin fallas de delaminación.

En particular, los adhesivos a base de solventes tienen alta resistencia a la degradación térmica, en parte porque permiten el uso de materiales de partida de mayor peso molecular, que construyen redes más fuertes que son menos susceptibles a la formación de especies migrables de moléculas pequeñas durante la termólisis. El disolvente mantiene una viscosidad adecuada de la composición para su uso en laminación, que de otro modo aumentaría como resultado de la incorporación de materiales de alto peso molecular.

Por lo tanto, es deseable proporcionar un adhesivo alternativo sin solventes para aplicaciones de retorta para eliminar la necesidad de eliminar y manipular solventes volátiles, tal como acetato de etilo y metiletilcetona (MEK). Además, se pueden conseguir velocidades de laminación más altas con adhesivos sin disolventes.

Los adhesivos sin disolventes son conocidos en la técnica. Sin embargo, sin la presencia de un disolvente, el peso molecular de los componentes debe limitarse para obtener una composición con una viscosidad adecuada para su uso en laminación. Si bien las especies de bajo peso molecular pueden proporcionar composiciones de menor viscosidad, también pueden migrar a través de la composición y contaminar los alimentos con los que entran en contacto.

Un método para proporcionar composiciones adhesivas de menor viscosidad y también

reducir las cantidades de especies migrables presentes en los adhesivos es eliminar el monómero de isocianato residual, por ejemplo, utilizando técnicas de evaporación. El documento EP3176196 se refiere a un adhesivo de laminación de un solo componente que comprende prepolímeros de poliuretano de isocianato aromático, en el que la cantidad de monómero de diisocianato libre en el prepolímero de poliuretano se reduce a menos del 0,1 % (p/p) utilizando un evaporador de película fina. El monómero diisocianato residual se elimina bajo presiones de 0,1 mbar o menos a 140 °C. Sin embargo, la patente EP3176196 no divulga adhesivos de dos componentes, que tienen requisitos diferentes a los de los adhesivos de un solo componente, tal como los de la presente invención que comprenden prepolímeros de poliuretano alifático. Además, el documento EP3176196 no revela que estas composiciones adhesivas sean adecuadas para la preparación de laminados de envases flexibles para la fabricación de bolsas retortables.

El documento US5202001 divulga el uso de un evaporador de película fina para eliminar un diisocianato aromático (TDI - diisocianato de tolueno) de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con isocianato. El uso de isocianatos aromáticos en la fabricación de prepolímeros de poliuretano no es deseable debido a los riesgos asociados con la generación de aminas aromáticas primarias potencialmente dañinas, que pueden producirse en condiciones de retorta. Además, el documento US5202001 no se refiere a composiciones adhesivas y no divulga adhesivos según la presente invención, que comprenden prepolímeros de poliuretano alifático. Además, el documento US5202001 no divulga el uso de adhesivos en la preparación de laminados retortables.

Varios documentos de la técnica anterior se refieren a la reducción de la cantidad de monómeros de diisocianato residuales presentes en prepolímeros de poliuretano mediante destilación en presencia de lo que se denomina “disolventes inertes”. A este respecto, el documento US20030065124 divulga la eliminación de diisocianato de difenilmetano (MDI) libre a través de una destilación a presión reducida utilizando un evaporador de película limpia. El proceso emplea ftalato de dimetilo como “disolvente inerte”, que tiene un punto de ebullición inferior al del MDI. De manera similar, el documento WO2018013688 se refiere a prepolímeros de poliuretano preparados a partir de diisocianato de parafenileno aromático (PPDI), del que también se elimina el monómero libre utilizando un evaporador de película limpia. En este caso se utiliza adipato de dimetilo como “disolvente inerte”.

Ni US20030065124 ni WO2018013688 se refieren a composiciones adhesivas y, por lo tanto, ninguno de ellos divulga un adhesivo de dos componentes según la presente invención que comprenda prepolímeros de poliuretano alifático. Estos documentos tampoco revelan el uso de tal adhesivo en la preparación de laminados adecuados para aplicaciones de retorta.

5 Además, a diferencia de los prepolímeros funcionales isocianato de poliuretano alifático de la presente invención, los prepolímeros de poliuretano de US20030065124 y WO2018013688 se preparan utilizando disolventes, es decir, no están libres de disolventes.

CN110922929 se refiere a un adhesivo de un componente a base de prepolímero de poliuretano funcional isocianato, que se puede utilizar para fabricar laminados flexibles. El
10 documento CN110922929 no se relaciona con adhesivos de dos componentes y no divulga la reducción de la cantidad de monómero de isocianato libre a menos del 0,1 % (p/p) del componente de prepolímero de poliuretano. Además, no existe ninguna enseñanza sobre cómo mantener la viscosidad de las composiciones descritas a un nivel adecuado para su uso en una máquina laminadora, eliminando al mismo tiempo el monómero de isocianato residual.
15 El documento CN110922929 no revela el uso de un evaporador de película limpia. Además, el documento CN110922929 no enseña que el uso de precursores de poliuretano alifático proporcionaría a los adhesivos laminados una resistencia de unión mejorada en condiciones de retorta. Además, las composiciones de un componente CN110922929 comprenden cantidades significativas de catalizador para funcionar, lo que da como resultado una vida útil
20 significativamente reducida que no es adecuada para su uso en un kit de adhesivo de dos componentes.

CN102604583B se refiere a adhesivos de dos componentes sin disolventes que se pueden utilizar en la fabricación de laminados flexibles que pueden resistir la ebullición. Sin embargo, el documento CN102604583B no describe la reducción de la cantidad de monómero de
25 isocianato libre a menos del 0,1 % (p/p) del componente de prepolímero de poliuretano, ni enseña cómo la viscosidad de las composiciones descritas podría mantenerse a un nivel adecuado para su uso en una máquina laminadora, al mismo tiempo que se elimina el monómero de isocianato residual. Además, el documento CN102604583B no divulga el uso de un evaporador de película limpia. Además, un silano reactivo es un componente esencial
30 del adhesivo CN102604583B. Finalmente, el documento CN102604583B no evalúa los adhesivos descritos en condiciones de retorta.

Hasta donde saben los inventores, no se ha descrito el uso exitoso de adhesivos de laminación de dos componentes sin solventes que comprenden prepolímeros de poliuretano alifático que comprenden una cantidad de monómero de isocianato libre de menos de 0,1 % (p/p) y que son adecuados para aplicaciones de retorta. Por lo tanto, el kit de adhesivos de laminación sin disolventes de la presente invención es ventajoso al menos en este aspecto. Se describen en este documento otras ventajas asociadas con el kit de adhesivo de laminación sin disolventes de la presente invención.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un kit de adhesivos de laminación sin disolventes que comprende un prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato alifático y un reticulante de polioli. La cantidad de monómero de isocianato libre presente en el prepolímero de poliuretano es menor que o igual al 0,1 % (p/p) de dicho prepolímero. Los monómeros de isocianato alifático son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de metileno dicitclohexilo, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de pentametileno y combinaciones de estos.

El kit de adhesivos de la invención es un kit de adhesivos de dos componentes, es decir, comprende el prepolímero funcional isocianato además de un reticulante de polioli.

La invención proporciona además un adhesivo laminado que comprende los componentes del kit de adhesivo laminado sin disolventes de la invención mezclados entre sí en una única composición. La invención proporciona además una bolsa de retorta que comprende un adhesivo laminado formado a partir de los componentes del kit de la invención.

La invención proporciona además un método para proporcionar una estructura multilaminada, que comprende formar un adhesivo laminado a partir de los componentes del kit de la invención y aplicar la composición sobre una película flexible.

La invención proporciona además un método para elaborar el kit de la invención, que comprende los pasos de a) hacer reaccionar un isocianato alifático con un poliéster y/o poliéter polioli para obtener un prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato alifático; b) reducir el monómero de isocianato residual presente en el prepolímero a menos

del 0,1 % (p/p) del prepolímero; y c) introducir un reticulante de poliol en el kit.

La invención proporciona además el uso del kit de la invención para formar un adhesivo laminado. La invención proporciona además el uso del kit de la invención para mejorar la resistencia de unión en condiciones de retorta de una estructura multilaminada formada a partir de una película flexible y un adhesivo laminado formado a partir del kit de la invención. Las mejoras son relativas a una estructura multilaminada formada a partir de la misma película flexible y un adhesivo laminado que no está formado a partir del kit de la invención. La resistencia de unión es la fuerza necesaria para separar al menos dos capas de la estructura multilaminada que están unidas entre sí con dicho adhesivo y se mide a temperatura ambiente (25 °C) y a 100 mm/min.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Definiciones

Monómero aromático = un monómero en donde el grupo funcional polimerizable está conectado directamente a un grupo aromático.

Monómero alifático = un monómero en donde el o los grupos funcionales polimerizables están conectados directamente a un grupo aromático.

Isocianatos aromáticos = isocianatos que comprenden al menos un grupo isocianato (-NCO) unido directamente a un anillo aromático.

Isocianatos alifáticos = isocianatos en donde el o los grupos isocianato (-NCO) no están unidos directamente a un anillo aromático. Los isocianatos alifáticos incluyen isocianatos alicíclicos. Por tanto, los isocianatos alifáticos pueden incluir anillos aromáticos siempre que el o los grupos isocianato no estén unidos directamente al anillo aromático, por ejemplo, diisocianato de xilileno.

Poliuretano aromático = poliuretano formado a partir de isocianatos aromáticos. La persona experta apreciará que es la identidad del isocianato por sí sola (ya sea alifático o aromático) lo que determina la naturaleza del poliuretano como alifático o aromático. Para los fines de la presente invención, los prepolímeros de poliuretano alifático derivan de 95 % mol o más de monómeros de isocianato alifático, en relación con los moles totales de monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero.

Poliuretano alifático = poliuretano formado a partir de isocianatos alifáticos. La persona experta apreciará que es la identidad del isocianato por sí sola (ya sea alifático o aromático) lo

que determina la naturaleza del poliuretano como alifático o aromático. Para los fines de la presente invención, los prepolímeros de poliuretano alifático derivan de 95 % mol o más de monómeros de isocianato alifático, en relación con los moles totales de monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero.

5 *Poliuretano aromático-alifático* = poliuretano formado a partir de isocianatos aromáticos y alifáticos. Para los fines de la presente invención, los prepolímeros de poliuretano aromático-alifático se derivan de más de 5 % mol a menos de 95 % mol de monómeros de isocianato aromático, y de más de 5 % mol a menos de 95 % mol de monómeros de isocianato alifático con respecto a los moles totales de monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero.

10 *Ácido carboxílico aromático* = un ácido carboxílico que comprende al menos un grupo ácido (-COOH) unido directamente a un anillo aromático.

Ácido carboxílico alifático = un ácido carboxílico en donde el o los grupos de ácido carboxílico (-COOH) no están unidos directamente a un anillo aromático. Los ácidos carboxílicos alifáticos incluyen ácidos carboxílicos alicíclicos. Por tanto, los ácidos carboxílicos alifáticos pueden
15 incluir anillos aromáticos siempre que el o los grupos de ácido carboxílico no estén unidos directamente a los anillos aromáticos.

Monómero de isocianato libre = una especie de isocianato monomérico que no ha sufrido una reacción con un comonómero, por ejemplo, un poliol. Material de partida no reaccionado de la reacción de polimerización, por ejemplo, el utilizado para formar el prepolímero de poliuretano.

20 *Libre de disolventes* = que comprende 5 % en peso o menos de cualquier disolvente.

Bolsa de retorta = Tipo de envase para alimentos fabricado a partir de un laminado de plástico flexible.

Condiciones de retorta = métodos de cocción y esterilización de alimentos en envases de retorta, que normalmente implican calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo, 115 a
25 125 °C durante un período de tiempo, por ejemplo, 20 a 60 minutos.

Adhesivo de dos componentes = una composición adhesiva que comprende dos componentes, en la que un componente induce la reticulación del otro componente.

Adhesivo de un componente = una composición adhesiva que comprende un componente, que normalmente sufre reticulación a través de la reacción con la humedad residual.

30 *PET* = Tereftalato de polietileno

PE = Polietileno

ALU = Aluminio

CPP = Polipropileno fundido

OPA = Nailon

AlOx = Óxido de aluminio

5 SiOx = Óxido de silicio

OPP = Polipropileno Orientado

OPE = Polietileno Orientado

LDPE = Polietileno de baja densidad

LLDPE = Polietileno de baja densidad lineal

10 VM-PET = Tereftalato de polietileno metalizado al vacío

El diisocianato de metileno dicitclohexilo incluye los isómeros: 1-isocianato-1-[(1-isocianatociclohexil)metil]ciclohexano y 4,4-diisocianato dicitclohexilmetano.

El diisocianato de xilileno incluye sus regioisómeros.

A menos que se indique lo contrario, todos los rangos incluyen los respectivos puntos finales.

15 Por ejemplo, un rango de 3 a 9 incluye los puntos finales 3 y 9. Sin embargo, cuando un punto final se define como “más que” un valor y/o hasta “menor que” otro valor, el rango no incluye los puntos finales respectivos.

A menos que se indique lo contrario, % en peso (p/p) se refiere a la masa del componente en cuestión en relación con todos los componentes presentes en la composición.

20 El % en peso (p/p) de monómero de isocianato libre es la masa de dicha especie en relación con la masa total del prepolímero de poliuretano que deriva de dicho monómero.

La presente invención

La presente invención proporciona un kit de adhesivos de laminación mejorado, de dos componentes y sin disolventes, que comprende un prepolímero de poliuretano alifático. El kit
25 de adhesivos de la invención es adecuado para la preparación de laminados de envases flexibles que pueden utilizarse en aplicaciones de retorta.

Hasta donde saben los inventores, este es el primer caso informado del uso de adhesivos de laminación alifáticos de dos componentes y sin solventes en la preparación de laminados flexibles y múltiples para aplicaciones de retorta, con laminados que resisten temperaturas de
30 procesamiento térmico de 100°C y superiores.

El kit de adhesivos de laminación sin solventes de dos componentes de la presente invención

comprende un prepolímero de poliuretano funcional isocianato alifático producido a partir de monómeros de isocianato alifático, tales como diisocianatos. La cantidad de monómero residual en el prepolímero de poliuretano para uso en la invención es inferior al 0,1 % (p/p) de dicho prepolímero. La cantidad de monómero residual se puede reducir utilizando un evaporador (por ejemplo, un evaporador de película limpia). El adhesivo de la presente invención es especialmente adecuado para la preparación de laminados de envases flexibles utilizados en la fabricación de bolsas retortables, pasteurizables y hervibles.

El del kit de la invención puede por lo tanto ser utilizado para mejorar la resistencia de unión en condiciones de retorta de una estructura multilaminada formada a partir de una película flexible y un adhesivo laminado formado a partir de componentes del kit de la invención. La resistencia de unión mejorada se relaciona con una mayor resistencia a la delaminación de dicha estructura laminada en comparación con una estructura laminada comparativa formada a partir de la misma película flexible y un adhesivo laminado que no está formado a partir de los componentes del kit de la invención.

Las condiciones de retorta incluyen calentamiento a 100 °C o más durante un período de 20 minutos, tal como calentamiento a 120 °C durante 30 minutos o 135 °C durante 20 minutos. Las condiciones de retorta inducen diferenciales de presión entre la presión dentro del paquete de retorta y la presión atmosférica, lo que puede poner bajo tensión los adhesivos utilizados para sellar el paquete de retorta. Por ejemplo, una prueba de retorta baja puede implicar calentar una bolsa de retorta en un autoclave a alrededor de 120 °C durante al menos 30 minutos, donde el autoclave está a una presión de alrededor de 1,5 bar. Una prueba de retorta alta puede implicar calentar una bolsa de retorta en un autoclave a alrededor de 135 °C durante al menos 20 minutos, donde el autoclave está a una presión de alrededor de 2,6 bar.

Ventajas asociadas a la presente invención

Los inventores han descubierto que la incorporación a un adhesivo de laminación sin disolventes de un prepolímero de poliuretano alifático para su uso en la invención, que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato alifático, proporciona adhesivos con una unión mejorada en condiciones de retorta. Las mejoras se observan con respecto a los adhesivos comparativos que comprenden prepolímeros de poliuretano aromático que comprenden unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato aromático.

El kit de adhesivos de la invención también está mejorado con respecto a los kits adhesivos comparativos que comprenden prepolímeros de poliuretano que comprenden un contenido de monómero de isocianato residual superior al requerido por la presente invención.

El kit de adhesivo de laminación alifático, de dos componentes, libre de solventes de la presente invención es adecuado para la preparación de laminados de envases flexibles que sean resistentes a condiciones de retorta de ≥ 100 °C durante períodos de ≥ 10 minutos (es decir, a partir de sellos que no fallen bajo dichas condiciones). Hasta la fecha, los adhesivos de laminación de dos componentes sin solventes han encontrado un uso generalizado en aplicaciones menos exigentes, pero han fallado en aplicaciones de retorta.

Además, una consecuencia de utilizar monómeros de isocianato alifático en la preparación de los adhesivos para su uso en la presente invención es que se elimina el riesgo asociado con la generación de aminas aromáticas primarias dañinas. Tales aminas aromáticas se pueden producir cuando los adhesivos que comprenden prepolímeros de poliuretano formados a partir de diisocianatos aromáticos se colocan en condiciones de retorta. El uso de un adhesivo a base de isocianato alifático reduce el riesgo de formación de aminas aromáticas primarias en condiciones de retorta.

Una ventaja adicional es que la cantidad de monómero diisocianato libre en el componente de prepolímero de poliuretano del kit de adhesivos de dos componentes de la invención es inferior al 0,1 % (p/p), basado en el peso del prepolímero de poliuretano. Esto es importante con respecto a los peligros relacionados con el prepolímero. En particular, reducir el contenido de monómero de diisocianato libre en el prepolímero de poliuretano a menos de 0,1 % (p/p) garantiza que los peligros asociados con los isocianatos monoméricos (por ejemplo, diisocianatos tales como el diisocianato de hexametileno) se puedan aliviar, hasta el punto de que, según las Directrices actuales de clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (CLP), el prepolímero esté libre de cualquier etiquetado relacionado con los peligros asociados con el monómero de diisocianato libre. Esto es ventajoso ya que permite un manejo más fácil del kit de adhesivos inventivo en comparación con los kits/composiciones adhesivas de laminación de dos componentes convencionales que comprenden mayores cantidades de isocianatos residuales. Hasta el momento no se había informado sobre la reducción de la cantidad de isocianatos monoméricos libres, tal como el diisocianato de xilileno, presentes en un adhesivo, por ejemplo, mediante un evaporador de película limpia.

Además, incluso si se utilizan monómeros de isocianato alifático, que producen aminas alifáticas primarias cuando se someten a condiciones de retorta, la reducción de las cantidades de monómero de isocianato libre a menos de 0,1 % (p/p) no obstante minimiza los riesgos asociados con la presencia de especies migratorias en las composiciones adhesivas.

- 5 Los adhesivos de laminación sin disolventes no contienen disolventes orgánicos ni agua para reducir la viscosidad a un nivel tal que el material pueda aplicarse con una máquina de laminación a temperaturas de <90 °C, por ejemplo, <80 °C. Sin embargo, como resultado de las ventajas mencionadas anteriormente, los inventores han encontrado una manera de producir adhesivos sin solventes, en donde la viscosidad requerida para uso en una máquina
- 10 de laminación a dichas temperaturas se puede lograr a través del control del peso molecular de los componentes, y sin los problemas típicamente asociados con la presencia de componentes migrables, de bajo peso molecular/moléculas pequeñas.

- El kit de adhesivos laminado sin disolventes de la invención comprende un 5 % en peso o menos de cualquier disolvente. Preferentemente, el kit de adhesivos laminado sin disolvente
- 15 comprende 3 % en peso o menos de cualquier disolvente, y más preferentemente 1 % en peso o menos de cualquier disolvente. Aún más preferentemente, el kit de adhesivos laminado sin disolventes de la invención está sustancialmente libre de disolventes.

- Además, los inventores también han descubierto que la incorporación de un poliol de poliéster que comprende unidades monoméricas derivadas de una mezcla de monómeros aromáticos y monómeros alifáticos en el prepolímero de poliuretano para su uso con la invención, mejora
- 20 sus propiedades mecánicas.

- El kit de adhesivos de dos componentes de la invención proporciona adhesivos con las ventajas adicionales de tener una unión más fuerte, mejor resistencia química y curado más rápido, en comparación con composiciones adhesivas análogas de un componente. Los
- 25 adhesivos de un componente curan utilizando únicamente la humedad presente en el sustrato y en el aire. Normalmente, los adhesivos de un componente funcionan bien con sustratos de papel laminados ya sea en papel o en película. Sin embargo, con la laminación de película a película o de película a aluminio, por ejemplo, el desarrollo de la reacción y la fuerza de unión de los adhesivos de un componente pueden ser muy lentos, ya que no hay tanta humedad
- 30 disponible y/o es difícil que la humedad llegue al isocianato.

Además, generalmente se agrega un catalizador (por ejemplo, etilmorfolina, DMDEE = 2,2-

dimorfolinodietiléter u otro compuesto que contenga amina terciaria, o una sal metálica) a los adhesivos de un componente para compensar las velocidades de curado más lentas al hacer que el grupo isocianato sea más reactivo/sensible a la humedad. Un adhesivo de dos componentes no requiere un catalizador, lo que significa que las cantidades de especies migrables se pueden reducir aún más en relación con los adhesivos de un componente comparativos. En cambio, los grupos isocianato de los adhesivos de dos componentes reaccionan con un poliol que está íntimamente mezclado con el prepolímero de poliuretano y proporciona sitios reactivos fácilmente disponibles. Sin embargo, los grupos isocianato de los prepolímeros de poliuretano de los adhesivos de dos componentes también pueden reaccionar con la humedad residual.

Prepolímero de poliuretano alifático

Los poliuretanos con grupos terminales NCO se obtienen normalmente haciendo reaccionar alcoholes polifuncionales con un exceso de monómero/s de poliisocianato. Generalmente se utilizan diisocianatos para obtener un prepolímero con un peso molecular y una viscosidad compatibles con su uso en una máquina de laminación a temperaturas de 80-90 °C. Esto se debe a que los diisocianatos (a diferencia de los isocianatos de mayor funcionalidad) solo son capaces de reaccionar con dos especies de poliol y, por lo tanto, no forman enlaces cruzados. El prepolímero de poliuretano para uso en la presente invención se caracteriza por tener una viscosidad a 80 °C que varía de 800 mPas a 20 000 mPas, o preferentemente de 1000 mPas a 10 000 mPas, o más preferentemente de 2000 mPas a 7000 mPas.

El prepolímero de poliuretano para uso en la presente invención preferentemente tiene un contenido de grupos isocianato reactivos (% NCO) que varía de 3 % a 16 %, o más preferentemente de 5 % a 10 %.

El experto en la técnica apreciará que, si bien las ventajas asociadas a la presente invención derivan del uso de un precursor de poliuretano alifático que comprende unidades monoméricas derivadas de isocianatos alifáticos, esto no excluye la presencia de una pequeña cantidad de isocianato no alifático en el prepolímero, siempre que dicha cantidad no afecte a estas propiedades ventajosas. Por consiguiente, para los fines de la presente invención, un “prepolímero de poliuretano alifático” deriva de 95 % mol o más de monómeros de isocianato alifático, en relación con los moles totales de monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero. Preferentemente, el prepolímero de poliuretano alifático para

uso en la invención deriva de más del 98 % en moles, más preferentemente más del 99 % en moles, de monómeros de isocianato alifáticos, en relación con los moles totales de monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero. Lo más preferible es que los únicos monómeros de isocianato incorporados en el prepolímero de poliuretano alifático para su uso en la invención sean monómeros de isocianato alifático.

Una cierta cantidad de diisocianato residuales (debido al uso de un exceso estequiométrico) permanecerá presente en la mezcla de reacción al final de la reacción, independientemente del tiempo de reacción. El prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención está funcionalizado con isocianato, de modo que los grupos NCO reactivos están unidos al prepolímero. El prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención comprende al menos dos grupos isocianato por prepolímero. El prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención está preferentemente difuncionalizado con grupos isocianato, de modo que el prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención es lineal y comprende un grupo isocianato en cada extremo.

El prepolímero de poliuretano para uso en la invención puede comprender tres o más grupos isocianato por prepolímero, tal como cuatro o más, o cinco o más grupos isocianato por prepolímero.

El prepolímero de poliuretano es preferentemente lineal. Para los fines de la presente invención, un prepolímero de poliuretano "lineal" deriva típicamente de isocianatos difuncionales y polioles difuncionales, de modo que cada resto derivado de isocianato está unido covalentemente a un máximo de dos polioles y cada resto derivado de polirol está unido covalentemente a un máximo de dos isocianatos. Un prepolímero de poliuretano lineal puede comprender componentes monoméricos que son en sí mismos ramificados, como un glicol ramificado.

El prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención deriva preferentemente de un polirol de poliéster y más preferentemente de un polirol de poliéster que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros aromáticos, tales como ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Se prefiere que de los componentes de polirol utilizados para elaborar el prepolímero de poliuretano para su uso en la invención, al menos el 50 % en peso sean polioles de poliéster, tales como al menos el 60 % en peso, al menos el 70 % en peso, más preferentemente al

menos el 80 % en peso o al menos el 90 % en peso sean polioles de poliéster. Es más preferible que todos los polioles utilizados para fabricar el prepolímero de poliuretano para su uso en la invención sean polioles de poliéster. Los inventores han descubierto que los polioles de poliéster proporcionan propiedades mecánicas deseables a altas temperaturas a los prepolímeros de poliuretano para su uso en la invención.

La relación molar entre los grupos NCO de los monómeros de isocianato alifático utilizados para la fabricación del prepolímero de poliuretano de la invención y los grupos HO del poliol utilizado para la fabricación del prepolímero de poliuretano de la invención puede estar comprendida entre 5:1 y 2:1. Preferentemente, la relación molar entre los grupos NCO de los monómeros de isocianato alifático utilizados para la fabricación del prepolímero de poliuretano de la invención y los grupos HO del poliol utilizado para la fabricación del prepolímero de poliuretano de la invención está comprendida entre 4:1 y 2:1, tal como, entre 3:1 y 2:1.

La relación de los grupos NCO:OH de los isocianatos y polioles utilizados para elaborar el prepolímero para su uso en los kits de adhesivos de dos componentes de la invención puede ser menor que la requerida para los adhesivos de un solo componente que dependen del contenido de humedad residual para curarse. Sin querer limitarse a la teoría, se puede utilizar una relación NCO:OH más baja al fabricar prepolímeros de poliuretano para usar en adhesivos de dos componentes; la relación más baja da como resultado prepolímeros de poliuretano de mayor peso molecular y viscosidad, que pueden funcionar de manera eficaz cuando se combinan con un reticulante de poliol. Por el contrario, se debe utilizar una relación NCO:OH más alta cuando se fabrican prepolímeros de poliuretano para usar en adhesivos de un componente; el exceso de NCO produce prepolímeros de poliuretano de menor peso molecular y, por lo tanto, de una viscosidad suficientemente baja para usar en aplicaciones de adhesivos de un componente. Luego de su uso, se debe retirar el exceso de monómero de isocianato del adhesivo de un componente.

Reducción del contenido de monómero de isocianato libre

Incluso a temperatura ambiente, los diisocianatos como el diisocianato de hexametileno (HDI), el diisocianato de isoforona (IPDI), el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI) tienen una presión de vapor significativa. Esto da lugar a graves riesgos para la salud en la fase de aplicación, ya que estas especies son tóxicas debido a sus acciones sensibilizantes e irritantes. Los usuarios están obligados por ley a practicar medidas

específicas para proteger al personal durante su uso, lo que implica un importante equipo adicional, tal como el diseñado para mantener el aire respirable y/o mantener estas sustancias en concentraciones inferiores al máximo permitido en el lugar de trabajo. Por lo tanto, los usuarios deben instalar costosos aparatos de protección para el personal expuesto a tales vapores de productos y/o aerosoles desarrollados por las condiciones de aplicación dinámicas en máquinas rotativas.

Los reactivos de este tipo están regulados por la legislación sobre sustancias peligrosas y deben estar etiquetados como materiales peligrosos. La obligación de etiquetado va acompañada de la exigencia de adoptar medidas especiales de envasado y transporte.

Muchos adhesivos de poliuretano de la técnica comprenden más de un 0,1 % (p/p) (el umbral prescrito por el Reglamento CLP, por debajo del cual el producto no se considera peligroso) de monómero de isocianato residual (normalmente diisocianatos volátiles, tales como TDI libre, MDI u otros monómeros de isocianato). En particular, cuando se utiliza un exceso molar de grupos funcionales isocianato con respecto a los grupos funcionales hidroxilo del poliol, permanecerá un exceso de monómero de isocianato libre en la mezcla de reacción después de la formación del prepolímero de poliuretano. A menos que se tomen pasos de procesamiento adicionales para eliminar este exceso de monómero libre, más del 0,1 % (p/p) de monómero de isocianato libre permanecerá en el prepolímero, lo que hará necesarias las precauciones de seguridad mencionadas anteriormente. Además, si se utilizan prepolímeros que comprenden más de 0,1 % (p/p) de monómero de isocianato libre como adhesivos para envases de alimentos, también puede producirse contaminación de los productos alimenticios con monómeros de isocianato migrables.

El kit de adhesivos de laminación sin disolventes de la presente invención comprende un componente de poliuretano alifático con funcionalidad isocianato que tiene una cantidad de monómero de isocianato libre menor o igual a 0,1 % (p/p) con respecto a dicho prepolímero. Por ejemplo, el componente de poliuretano funcional isocianato comprende preferentemente menos de 0,1 % (p/p), o 0,08 % (p/p) o menos de monómero de isocianato libre. El prepolímero de poliuretano se somete a pasos de procesamiento adicionales que se describen en este documento, con el fin de reducir la cantidad de monómero de isocianato libre a la requerida por la presente invención.

Las bajas cantidades de monómero de isocianato monomérico libre requeridas por la presente

invención se pueden lograr eliminando el monómero de isocianato no reaccionado del prepolímero de poliuretano utilizando un evaporador (por ejemplo, un evaporador de película limpia). El evaporador puede utilizarse a temperaturas de 100-250 °C, preferentemente 120-200 °C, y más preferentemente 140-180 °C. El evaporador puede funcionar bajo una presión inferior a 5 mbar, preferentemente inferior a 0,5 mbar y, más preferentemente, inferior a 0,1 mbar. El evaporador puede funcionar durante un tiempo total de contacto inferior a 30 min, preferentemente inferior a 15 min y, más preferentemente, inferior a 5 min. El evaporador puede funcionar a una presión de 0,1 mbar o inferior y a una temperatura de 140 °C a 180 °C.

Fabricación del prepolímero de poliuretano para su uso en la invención

El prepolímero de poliuretano para uso en la presente invención puede obtenerse mediante un proceso que comprende el siguiente protocolo:

a) hacer reaccionar un diisocianato alifático con un poliol de poliéster y/o un poliol de poliéter, cada uno con un peso molecular promedio en número (M_n) de ≤ 1000 g/mol, en una relación molar NCO:OH mayor que 2,0:1,0;

i. utilizando opcionalmente un catalizador; y
ii. utilizando opcionalmente un compuesto ácido,
para obtener un prepolímero con terminación NCO; y

b) someter el prepolímero con terminación NCO obtenido en la etapa a) a una o más etapas de desprendimiento, utilizando una serie de uno o más evaporadores de película limpia y/o evaporadores de recorrido corto.

Los pasos a) y b) se llevan a cabo de acuerdo con procedimientos y condiciones de operación conocidos.

El prepolímero de poliuretano final así obtenido tiene las siguientes características después de la eliminación del monómero de isocianato libre:

- % NCO de >7 %
- Una viscosidad a 50 °C de < 30.000 mPas
- Un monómero de diisocianato libre en % en peso de $<0,1$ %

El método de fabricación del prepolímero de poliuretano para su uso en la invención preferentemente no requiere un disolvente. En otras palabras, el prepolímero de poliuretano para uso en la invención se puede formar utilizando únicamente los reactivos que están incorporados en el prepolímero.

Isocianatos alifáticos para su uso en la fabricación del prepolímero de poliuretano

Los isocianatos alifáticos utilizados para la preparación del prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato para su uso en la invención se seleccionan del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de metano dicitclohexilo, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de pentametileno (PDI) y combinaciones de cualquiera de los anteriores.

Preferentemente, el monómero de isocianato alifático para uso en la invención es un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de isoforona (IPDI) y mezclas isoméricas de este, diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de xilileno (XDI) y combinaciones de estos. Más preferentemente, el monómero de isocianato alifático para uso en la invención es diisocianato de xilileno (XDI).

Los isocianatos alifáticos para uso en la invención comprenden grupos isocianato que no están unidos directamente a un anillo aromático. Por consiguiente, los isocianatos alifáticos para uso en la invención pueden comprender grupos aromáticos, siempre que los grupos isocianato no estén unidos directamente.

Poliol para la fabricación del prepolímero de poliuretano para su uso en la invención

El poliol para usar en la fabricación del prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato para usar en la invención puede seleccionarse del grupo que consiste en un poliol de poliéster, un poliol de poliéter y combinaciones de estos. El poliol para usar en la invención es preferentemente un poliol de poliéster, y más preferentemente un poliol de poliéster que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros aromáticos.

El poliol de poliéster para usar en la invención ha sido seleccionado para proporcionar una combinación deseable de propiedades. En particular, el poliol se selecciona de modo que cuando se incorpora al prepolímero de poliuretano para su uso en la invención, el prepolímero de poliuretano tiene propiedades mecánicas deseables a altas temperaturas y una viscosidad final que es adecuada para su uso en una máquina de laminación a 80-90 °C.

Los inventores han descubierto que un poliol de poliéster particularmente preferido para su uso en la invención se caracteriza de la siguiente manera:

1. comprende una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos; y/o
2. comprende una mezcla de glicoles de cadena corta lineales y ramificadas; y/o

3. tiene un número de OH que varía entre 110 y 400 mgKOH/g; y/o

4. tiene una viscosidad que varía entre 500 y 10.000 mPas a 23 °C.

Aunque el poliol de poliéster para uso en la invención puede comprender otros componentes, tales como segmentos de poliéter, se prefiere que al menos el 50 % molar de las unidades monoméricas presentes sean unidades monoméricas de poliéster, tal como al menos el 60 % molar, al menos el 70 % molar, preferentemente al menos el 80 % molar, o más preferentemente al menos el 90 % molar de las unidades monoméricas presentes sean unidades monoméricas de poliéster. El poliol de poliéster para uso en la invención solo puede comprender unidades monoméricas de poliéster.

10 Cuando se utiliza para formular el adhesivo de laminación de la invención, los inventores encontraron que un prepolímero de poliuretano elaborado con una estructura principal de poliol de poliéster es ventajoso porque el prepolímero de poliuretano resultante exhibe propiedades mecánicas mejoradas (por ejemplo, resistencia al desgarro) a las temperaturas típicas utilizadas para procesos de retorta (100-135 °C).

15 Los polioles de poliéster y/o poliéter para uso en la invención son preferentemente lineales. En el contexto de la invención, un poliol de poliéster “lineal” deriva de monómeros difuncionales (y opcionalmente también monofuncionales), de modo que cada unidad monomérica puede reaccionar con un máximo de otros dos monómeros. En otras palabras, la funcionalidad máxima de los monómeros es dos. Por ejemplo, un ácido dicarboxílico y un diol forman un
20 poliéster lineal.

Monómeros aromáticos y alifáticos

Cuando se utiliza para formular el prepolímero de poliuretano para su uso en la invención, se prefiere un poliol de poliéster que comprende al menos un 10 % en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros aromáticos. Más preferentemente, al menos el 20 %
25 en peso de las unidades monoméricas del poliol de poliéster derivan de monómeros aromáticos. Esto se debe a que, en general, los prepolímeros de poliuretano derivados de tales polioles exhiben propiedades mecánicas mejoradas a las temperaturas típicas del proceso de retorta y, en particular, una resistencia de unión mejorada en condiciones de retorta. Sin querer limitarse a la teoría, los inventores postulan que las mejoras se relacionan
30 con una mayor resistencia a la hidrólisis y una mayor temperatura de transición vítrea (T_g) de estos polioles de poliéster.

Los poliuretanos fabricados con una estructura principal de poliol de poliéster son generalmente más viscosos que los fabricados con una estructura principal de poliéter; y los polioles de poliéster que contienen anillos aromáticos en la estructura principal son incluso más viscosos que los polioles de poliéster alifáticos puros. Los inventores han descubierto que al incorporar una mezcla de grupos alifáticos y aromáticos al poliol de poliéster para su uso en la invención se obtienen prepolímeros de poliuretano con propiedades mecánicas mejoradas y viscosidades adecuadas para su uso en aplicaciones de laminados adhesivos.

El poliol de poliéster para uso en la invención puede derivarse de 10 a 55 % en peso de monómeros aromáticos, preferentemente de 15 a 45 % en peso, y más preferentemente de 15 a 35 % en peso, tal como de 20 a 30 % en peso de monómeros aromáticos, con respecto al % en peso total del poliol de poliéster. Los monómeros aromáticos son preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, tal como el ácido isoftálico.

El poliol de poliéster para uso en la invención puede derivarse de 45 % en peso a 90 % en peso de monómeros alifáticos, preferentemente de 55 % a 85 % en peso, y más preferentemente de 65 % a 85 % en peso de monómeros alifáticos, con relación al % en peso total del poliol de poliéster. Los monómeros alifáticos son preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos, tal como el ácido sebácico. Los monómeros alifáticos son también preferentemente polioles alifáticos, tales como glicoles y dioles alifáticos.

Polioles utilizados para fabricar el poliol de poliéster.

El poliol utilizado para fabricar el poliol de poliéster es preferentemente un glicol y/o diol. Los glicoles y dioles utilizados para fabricar el poliol de poliéster se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil,1-5-pentanodiol, monoetilenglicol y combinaciones de estos.

El poliol de poliéster para uso en la invención puede comprender entre un 15 y un 35 % de unidades monoméricas derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y entre un 65 y un 85 % en peso de unidades monoméricas derivadas de ácidos dicarboxílicos alifáticos y glicoles y dioles alifáticos.

El poliol de poliéster para uso en la invención puede formarse de 10 a 55 % en peso de monómeros aromáticos, preferentemente de 15 a 45 % en peso, y más preferentemente de 15 a 35 % en peso, tal como de 20 a 30 % en peso de ácidos dicarboxílicos aromáticos, con respecto a la cantidad total de monómeros utilizados para formar el poliol de poliéster. El poliol

de poliéster para uso en la invención puede estar formado por 45 % en peso a 90 % en peso de ácidos dicarboxílicos alifáticos y glicoles y dioles alifáticos, preferentemente 55 a 85 % en peso, y más preferentemente 65 a 85 % en peso de ácidos dicarboxílicos alifáticos y glicoles y dioles alifáticos, con respecto a la cantidad total de monómeros utilizados para formar el poliol de poliéster.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos utilizados para la preparación del poliol de poliéster se seleccionan preferentemente de la lista que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico y combinaciones de estos. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos utilizados para la preparación del poliol de poliéster son preferentemente ácidos dicarboxílicos lineales C₂-C₁₄, tales como ácidos dicarboxílicos lineales C₂-C₁₄ seleccionados del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y combinaciones de estos.

La relación en peso de ácidos dicarboxílicos aromáticos:ácidos dicarboxílicos alifáticos incorporados al poliol puede ser de 10:1 a 1:10, preferentemente de 4:1 a 1:4, y más preferentemente de 2:1 a 1:2. La relación en peso de ácidos dicarboxílicos aromáticos:alifáticos incorporados al poliol para su uso en la invención puede ser de 1,5:1 a 1:1,5, por ejemplo, incorporándose en % en peso sustancialmente iguales.

Glicoles de cadena corta

Los glicoles de cadena corta adecuados para la preparación del poliol de poliéster para su uso en la invención incluyen, de modo no taxativo, dioles lineales C₁-C₆, tales como 1,2 etanodiol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6 hexanodiol y combinaciones de estos. Los glicoles de cadena corta que comprenden sustituyentes alquilo también son adecuados para la preparación del poliol de poliéster para su uso en la invención y se seleccionan preferentemente entre los dioles C₁-C₆: 1,2 propanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, neopentilglicol, 1,3 metilpentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol y combinaciones de estos.

Los glicoles para uso en la invención tienen preferentemente un peso molecular de menos de 500 g mol⁻¹, tal como menos de 300 g mol⁻¹ y preferentemente menos de 200 g mol⁻¹.

La proporción en peso de glicoles lineales:ramificados de cadena corta incorporados al poliol para su uso en la invención puede ser de 10:1 a 1:10, preferentemente de 4:1 a 1:4, y más preferentemente de 2:1 a 1:2. La proporción en peso de ácidos dicarboxílicos de glicoles lineales:ramificados de cadena corta incorporados al poliol para su uso en la invención puede

ser de 1,5:1 a 1:1,5, por ejemplo, incorporándose en % en peso sustancialmente iguales.

Aditivos para prepolímeros de poliuretano

El prepolímero de poliuretano para uso en la invención se puede utilizar "tal cual" (es decir, en la forma proporcionada por el método mencionado anteriormente) o después de la adición de aditivos, tales como promotores de adhesión, reguladores de viscosidad y reología, depuradores de agua, agentes antiescamosantes y agentes anti-burbujas.

En particular, el uso de un promotor de adhesión, por ejemplo silanos que contienen grupos que reaccionan con grupos isocianato (tales como 3-aminopropiltietoxisilano), es ventajoso cuando el sistema adhesivo se va a utilizar sobre metal o sustratos metalizados tales como aluminio. Un promotor de adhesión de este tipo también se puede incorporar al reticulante de polioli. Sin embargo, tal componente no es esencial para el kit de adhesivos de la invención. Los inventores han descubierto que el adhesivo de la invención funciona bien en condiciones de retorta, incluso en ausencia de un aditivo de silano que reaccione con los isocianatos. Por consiguiente, el reticulante funcional de polioli para uso en la invención puede no comprender un compuesto de silano capaz de reaccionar con isocianatos.

Poliisocianatos alifáticos adicionales opcionales

El prepolímero de poliuretano para uso en la invención también se puede formular con la adición de uno o más poliisocianatos alifáticos adicionales para reducir aún más la viscosidad del sistema final, es decir, se pueden incorporar un poliisocianato o poliisocianatos alifáticos adicionales en la parte a) del kit de la invención. El o los poliisocianatos alifáticos adicionales para uso en la invención pueden ser de baja viscosidad, es decir, el o los poliisocianatos alifáticos adicionales para uso en la invención pueden tener una viscosidad a 23 °C de 3000 mPas o menos, preferentemente 2000 mPas o menos, tal como 1000 o menos, o 500 o menos.

El o los poliisocianatos alifáticos adicionales se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en trímeros de poliisocianato alifático (es decir, isocianuratos), alofanatos de poliisocianato alifático, oligómeros de poliisocianato alifático, biuretes de poliisocianato alifático, uretdiones de poliisocianato alifático y combinaciones de estos.

Los ejemplos específicos de estos compuestos incluyen trímeros de hexametilendiisocianato (HDI) (por ejemplo, POLURENE MT100, POLURENE MT100LV, POLURENE MT100LLV, Wannate HT 100 y Wannatye HT 600 de Wanhua), alofanatos de hexametilendiisocianato

(HDI), biuret de hexametilendiisocianato, oligómeros de HDI modificados con uretdiona/alofanato y oligómeros de HDI (por ejemplo, Polurgreen MT 100 01, Polurgreen MT 100 LV 01, Polurgreen MT 100 LLV 01, Tolonate HDT, Tolonate HDT LV, Tolonate HDT LV2, Tolonate XFLO 100, Basonat HI, Basonat HI-2000, Basonat HA3000, Desmodur ULTRA N 3300, Desmodur ULTRA N 3600, Desmodur ULTRA N 3900, Desmodur XP2860). Un alofanato es un dímero de isocianato.

Más preferentemente, el o los poliisocianatos alifáticos adicionales se seleccionan del grupo que consiste en trímeros de poliisocianato alifático, tales como trímero HDI, alofanatos de poliisocianato alifático, tales como alofanato HDI, y combinaciones de estos. Aún más preferentemente, el o los poliisocianatos alifáticos adicionales son un trímero de poliisocianato alifático, tal como el trímero HDI.

El prepolímero de poliuretano alifático para uso en la invención se puede incorporar en una composición que comprende el o los poliisocianatos adicionales para uso en la invención. La relación de % en peso del prepolímero de poliuretano para uso en la invención con respecto al o los poliisocianatos adicionales para uso en la invención puede ser de 8:1 a 1:1, más preferentemente de 5:1 a 2:1, y aún más preferentemente de 3:1 a 2:1.

Catalizadores

Si se desea, la reacción de formación de uretano se puede acelerar agregando catalizadores adecuados durante la etapa de preparación. Se conocen catalizadores adecuados para la reacción de uretanización y comprenden aminas y compuestos organometálicos. Sin embargo, tal componente no es esencial para el kit de adhesivos de la invención. Los inventores han descubierto que el adhesivo de la invención funciona bien en condiciones de retorta, incluso en ausencia de un catalizador. Por consiguiente, el prepolímero de poliuretano para uso en la invención (y el kit de la invención) puede no comprender un catalizador.

Los ejemplos de catalizadores adecuados para su uso en la invención incluyen trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter metílico de N,N,N',N'-tetrametildiamina, bis(dimetilaminopropil)urea, N-metil o N-etil morfolina, N,N'-dimorfolinodietil éter (DMDEE), N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutildiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N-hidroxipropilimidazol, 1-azabicyclo-[2,2,0]-octano, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octano (DABCO),

alcanolaminas como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil y N-etil dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N'-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N-tris-(dialquilaminoalquil)-hexahidrotiazinas como N,N',N-tris/((dimetilaminopropil)-s-hexa-hidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio, alcoholatos alcalinos como metilato de sodio, sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga, cloruro de hierro(II), cloruro de zinc, octoato de plomo, sales de estaño como dioctato de estaño, dietilhexanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, mercapturo de dibutildilaurilo estaño, compuestos de titanio como butilato de titanio(IV), compuestos organometálicos de estaño, plomo, hierro, titanio, bismuto y circonio, óxidos y sulfuros de estaño y carboxilatos de bismuto.

El adhesivo de prepolímero de poliuretano obtenido como se ha descrito anteriormente, caracterizado por un monómero libre inferior al 0,1% en peso ("monómero libre"), no requiere etiquetado de peligro, ya que es completamente seguro para el usuario y no contiene sustancias susceptibles de migrar del envase al alimento (aminas aromáticas primarias y ésteres cíclicos), incluso cuando el producto envasado tiene una larga vida útil.

Reticulante de poliol

El reticulante de poliol para uso en el kit de la presente invención puede ser cualquier poliol adecuado para curar el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato para uso en la invención.

El reticulante de poliol para uso en el kit de la presente invención puede seleccionarse entre poliéteres lineales o ramificados y/o polioles de poliéster lineales o ramificados. El reticulante de poliol para uso en la invención puede ser una mezcla de poliol de poliéster y poliol de poliéter. El reticulante de poliol para uso en la invención es preferentemente un poliol de poliéster.

El reticulante de poliol para uso en la invención puede ser un poliol de poliéster formado a partir de glicoles y ácidos dicarboxílicos. El glicol puede seleccionarse del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, tetrametilenglicol, polietilenglicol (incluido su éter metílico), polipropilenglicol (incluido su éter metílico) y polibutilenglicol (incluido su éter metílico). El ácido dicarboxílico puede seleccionarse del grupo que consiste en los ácidos alifáticos dicarboxílicos ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido

metilsuccínico, ácido aspártico, ácido málico, y los ácidos aromáticos dicarboxílicos ácido tereftálico y ácido isoftálico. El poliol de poliéster también puede derivarse de polioles no glicólicos, incluido el trimetilolpropano.

El reticulante de poliol para uso en la invención puede ser un poliol de poliéster que comprende grupos de amina terciaria en la estructura principal.

El reticulante de poliol, por ejemplo, el poliol de poliéster, para uso en la invención puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 10.000 Da, preferentemente de 400 a 5000 Da, y más preferentemente de 500 a 2000 Da.

El reticulante de poliol para uso en la invención se puede incorporar en una composición de reticulación (como parte b) que comprende además un poliéter monool (es decir, que comprende un único sustituyente hidroxilo, por ejemplo, éter monoalquílico de polipropilenglicol). El poliéter monool se selecciona preferentemente de la lista que consiste en éter monoalquílico de polietilenglicol, éter monoalquílico de polipropilenglicol, éter monoalquílico de polibutilenglicol y combinaciones de estos. Por ejemplo, el reticulante de poliol para uso como parte b) en la invención se puede incorporar en una composición de reticulación que comprende además éter monometílico de polipropilenglicol.

El poliéter monool puede tener un peso molecular promedio en número de 200 a 2000 Da, tal como 200 a 1000 Da, o 200 a 500 Da.

Cuando está presente, el poliéter monool (por ejemplo, éter monoalquílico de polipropilenglicol) se puede incorporar en la composición de reticulante de poliol de la parte b) en una cantidad de hasta 50 % en peso con respecto al peso total tanto del reticulante de poliol como del poliéter monool, por ejemplo hasta 40 % en peso. En otras palabras, la relación de % en peso del reticulante de poliol de la parte b) con respecto al poliéter monool (cuando está presente) puede ser de 100:0 a 50:50, tal como 80:20 a 50:50, o 70:30 a 60:40, tal como alrededor de 60:40.

El kit de la invención comprende el prepolímero de poliuretano alifático y opcionalmente el poliisocianato adicional como parte a) y el reticulante de poliol como parte b). La relación % en peso de la parte a) a la parte b) puede ser de 5:1 a 1:2, y preferentemente de 4:1 a 1:1, y más preferentemente de 3:1 a 1:1.

Laminados

Existe un mercado importante relacionado con los laminados multipliegues formados mediante

adhesivos para aplicaciones de retorta. Las estructuras típicas incluyen las siguientes combinaciones de sustratos PET/CPP, PET/Al/CPP, PET/Al/OPA/CPP, PET-SiOx/CPP, PET-AIOx/CPP, OPA/CPP, OPA/LDPE, PET/Al/LDPE, VM-PET, AIOx-PET, SiOx-PET, AIOx-OPP, SiOx-OPP, AIOx-OPE, SiOx-OPE, AIOx-OPA, SiOx-OPA, PET/OPA/Al/CPP, OPA/VM-PET/LLDPE, PET/OPA/CPP, PET/OPA-SiOx/CPP, PET/OPA-AIOx/CPP, PET-SiOx/OPA/CPP, PET-AIOx/OPA/CPP, OPP/CPP, OPP-SiOx/OPA/CPP, OPP-AIOx/OPA/CPP, OPE-SiOx/OPA/CPP, OPE-AIOx/OPA/CPP, OPA-SiOx/OPA/CPP, OPA-AIOx/OPA/CPP.

El kit de adhesivos de la invención se puede utilizar con cualquiera de los sustratos mencionados anteriormente para formar laminados.

10 **Condiciones de retorta**

El kit de adhesivos de laminación de la invención proporciona laminados con una resistencia de unión mejorada en condiciones de retorta en relación con laminados comparativos. Las condiciones de retorta implican colocar un paquete de retorta sellado bajo temperaturas durante un período de tiempo. Por ejemplo, las condiciones de retorta pueden implicar calentar un paquete a una temperatura de 115 °C a 150 °C durante 10 a 60 minutos, como por ejemplo calentar un paquete a una temperatura de 120 °C a 140 °C durante 20 a 35 minutos. Las condiciones de retorta pueden implicar presiones de 1,5 a 4 bar, tal como de 1,5 a 3 bar. Las condiciones de retorta pueden implicar calentamiento a 120 °C durante 30 minutos a 1,5 bar, o calentamiento a 135 °C durante 20 minutos a 2,6 bar.

20 **EJEMPLOS**

La invención se define con los siguientes ejemplos no taxativos que ilustran adicionalmente la invención, y no se pretende, ni debería pretenderse, que limiten el alcance de la invención.

Métodos de prueba

- 25 - Contenido de monómero de diisocianato libre (por ejemplo, % HDI, % XDI): Determinado por cromatografía de gases con estándar interno según ASTM D3432. Expresado como % en peso relativo a la cantidad total de prepolímero de poliuretano.
- Contenido de grupo NCO reactivo (% NCO): Determinado por titulación retroactiva con un exceso de ácido n-butilamina según ASTM D2572.
- Viscosidad: Determinada utilizando el viscosímetro rotacional Brookfield Mod. LVDVII según 30 ASTM D1084 a la temperatura especificada. A menos que se indique lo contrario, la viscosidad se mide a 23 °C.

- Valor de hidroxilo (número de OH): La cantidad de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar el ácido acético absorbido en la acetilación de un gramo de una sustancia química que contiene grupos hidroxilo libres. Para determinar el valor de hidroxilo se utiliza el procedimiento estándar definido en la norma ISO 4629-1:2016(E).

5 - Peso molecular:

a) El peso molecular de los compuestos no poliméricos u oligoméricos (es decir, especies monoméricas definidas) se define y calcula mediante la estructura molecular del compuesto. Generalmente, esto se proporciona en la hoja de datos técnicos del proveedor del monómero o se puede encontrar en la página web de la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA).

b) Las especies oligoméricas y poliméricas típicamente comprenden una distribución de longitudes de cadena y, por lo tanto, una distribución de pesos moleculares. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, el peso molecular de las especies oligoméricas y poliméricas (así como de los componentes existentes como una mezcla de especies con pesos moleculares individuales superiores a 500 Da (y, por lo tanto, que tienen una distribución, por ejemplo, aceites vegetales)) se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en un sistema HPLC Hewlett-Packard Serie 1050 equipado con dos columnas GPC Ultrastaygel, 103 y 104 Å (5 µm mixtas, 300 mm x 19 mm, Waters Millipore Corporation, Milford, MA, EE. UU.) y THF como fase móvil. La temperatura de la columna es de 40 °C. El peso molecular se calcula por comparación con un estándar de poliestireno. El experto en la técnica comprenderá que esta definición de peso molecular se aplica a materiales poliméricos que normalmente tienen una distribución de peso molecular. A menos que se indique lo contrario, el peso molecular informado aquí para oligómeros y polímeros es el peso molecular promedio en número.

- La fuerza de unión es la fuerza necesaria para separar una estructura multilaminada formada a partir de una película flexible y un adhesivo laminado formado a partir de los componentes de un kit de adhesivos. La estructura multilaminada comprende al menos dos capas unidas entre sí mediante el adhesivo laminado. La resistencia de unión se mide a temperatura ambiente (25 °C) y a 100 mm/min. Todos los demás parámetros cumplen con la norma ASTM D3330-F (ensayo de desprendimiento a 90 °C).

La resistencia de unión mejorada se relaciona con un aumento de la resistencia a la

delaminación de una estructura laminada a partir de una película flexible y un adhesivo laminado formado a partir de los componentes del kit de la invención en comparación con una estructura laminada comparativa formada a partir de la misma película flexible pero que utiliza un adhesivo laminado que no está formado a partir de los componentes del kit de la invención.

5 Ejemplo 1: Síntesis de poliol de poliéster

El poliol de poliéster del ejemplo 1 se prepara mezclando los siguientes dioles y ácidos dicarboxílicos y haciéndolos reaccionar en una polimerización por condensación típica utilizando un reactor de esterificación y condiciones de esterificación bien conocidas.

Tabla 1: Reactivos utilizados para preparar el poliol de poliéster del ejemplo 1.

Componentes	% de intervalo
Ácido isoftálico	20-30
Ácido sebácico	20-30
Monoetilenglicol	10-20
Neopentilglicol	5-15
1,6-hexanodiol	5-15
3 metil 1-5 pentano diol	5-15

- 10 El ejemplo 1 es un poliol de poliéster típico obtenido a partir de reactivos incorporados en las cantidades anteriores y tiene las siguientes características:

Número de OH = 265 mg KOH/g

Viscosidad a 23 °C = 3000 mPas

Ejemplo 2: Síntesis de prepolímero de poliuretano con terminación NCO

- 15 Se añaden 550 partes de diisocianato de xilileno (XDI) a un matraz de reacción de 1 litro equipado con agitador y condensador de reflujo, con flujo continuo de nitrógeno. La mezcla se calienta a 50 °C y se añaden gota a gota 450 partes de poliol de poliéster A del Ejemplo 1 (poliol de poliéster terminado en OH con 2 grupos funcionales y un promedio en número M_w de 420 g/mol) a la mezcla en 240 minutos bajo agitación, controlando la temperatura de la
- 20 mezcla de reacción y ajustando la velocidad de adición de poliol para garantizar que nunca supere los 60 °C.

Al final de la adición, la mezcla se calienta a 80 °C durante 2 horas hasta que el % NCO sea alrededor de 15,5%.

El producto así obtenido se destila en un evaporador de capa fina a una presión de alrededor de 0,1 mbar y una temperatura de 140 °C para eliminar el monómero no reaccionado. Se obtienen 760 partes de un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

% NCO= 7,6%

5 Viscosidad a 50 °C = 18,700 mPas

% XDI = 0,04 % en peso

Ejemplo 3: Preparación de prepolímero de isocianato alifático libre de disolventes con un nivel de monómero residual inferior al 0,1 %.

10 Se mezclan 700 partes del Ejemplo 2 con 300 partes de un trímero de HDI de baja viscosidad con un contenido residual de HDI de <0,1 % (Polurgreen MT 100 LV 01) y se obtienen 1000 partes de un líquido incoloro transparente con las siguientes características:

% NCO= 12,3 %

Viscosidad a 40 °C = 11000 mPas

% XDI = 0,04 %

15 % HDI = 0,04 %

El ejemplo 3 es un prepolímero de isocianato alifático libre de disolventes con un nivel de monómero residual inferior al 0,1 % en peso, preparado siguiendo el método descrito anteriormente. Se ha evaluado su rendimiento en estructuras triplex de PET (12 µm)/aluminio (8 µm)/polipropileno fundido (CPP) (60 µm), en comparación con adhesivos aromáticos sin disolventes. Los laminados que utilizan los adhesivos descritos en la Tabla 2 a continuación se produjeron en una laminadora Labo Combi 400 fabricada por Nordmeccanica Group, utilizando las siguientes condiciones:

Peso del recubrimiento: 2,5 gsm/seco;

Velocidad del rodillo adhesivo: 80;

25 Temperatura del rodillo adhesivo: 50 °C;

Temperatura del rodillo de aplicación: 50 °C

Desbobinador de tensión A: 23 N;

Desbobinador de tensión B: 20 N;

Rebobinador de tensión (laminado): 28 N;

30 Presión del cabezal de recubrimiento: 3 bares;

Presión de agarre: 3 bares;

Temperatura de agarre 50 °C;

Laminados curados a 20 °C durante 20 días.

Tabla 2: Sistemas adhesivos comparativos e inventivos y proporciones de mezcla

Muestra	Base (NCO)	Endurecedor (OH)	Proporción de mezcla (masa)	Descripción
1 (Comparativo)	NS4158A	HA328B	100 : 50	Adhesivo comercial aromático-alifático de alto rendimiento sin disolventes
2 (Comparativo)	ZA1000	ZB301	100 : 40	Adhesivo aromático comercial sin disolventes y con monómeros ultra bajos
3	Ejemplo 3	MP40	100 : 70	Prototipo de adhesivo alifático retortable sin disolventes curado con diversos polioles
4	Ejemplo 3	MP70	100 : 85	
5	Ejemplo 3	HA450B	100 : 60	
6	Ejemplo 3	ZB301	100 : 60	

Sunlam NS-4158A (poliisocianato de poliuretano) / HA-328 (poliol de poliéster) es un adhesivo de laminación parcialmente aromático, de 2 componentes y sin solventes, que se puede procesar a 50 °C. El prepolímero de poliuretano (NS-4158A) es aromático, es decir, el poliuretano comprende unidades monoméricas derivadas de isocianatos aromáticos.

Sunlam ZA-1000 (poliisocianato de poliuretano) / ZB-301 (poliol de poliéster a base de propilenglicol, trimetilol propano combinado con ácido adípico, que contiene una pequeña cantidad de un tetraol con aminas terciarias en su estructura principal) es un adhesivo de laminación comercial, de dos componentes, aromático, sin solventes, de monómero de isocianato ultra bajo (<0,1 % en peso), que se puede procesar a 50-55 °C. El poliuretano (ZA-1000) es aromático, es decir, el poliuretano comprende unidades monoméricas derivadas de isocianatos aromáticos.

MP40 es una mezcla 60/40 de DIC Dry HA930 (poliéster poliol, DIC Graphics Corporation) y Smack MP-40 (Kao Corporation). Smack MP-40 es un monometiléter de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 260 Da.

MP70 es una mezcla 60/40 de DIC Dry HA930 (poliéster polioli, DIC Graphics Corporation) y Smack MP-70 (Kao Corporation). Smack MP-70 es un monometiléter de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 450 Da.

Sunlam HA450B es un polioli de poliéster comercial sin disolventes basado en monoetilenglicol, neopentilglicol y trimetilolpropano combinado con ácidos isoftálico y adípico, que normalmente se utiliza en combinación con prepolímeros funcionalizados con isocianato aromático.

ZB301 es un polioli de poliéster sin disolventes.

Las resistencias de unión medidas a temperatura ambiente, expresadas en N/15mm, y medidas a 100 mm/min, entre el Aluminio y el CPP se registraron posteriormente a varios tratamientos térmicos, los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3: Resistencia de unión de adhesivos seleccionados antes y después de la pasteurización y la retorta.

Muestra	Resistencia de unión inicial	Resistencia de unión después de la prueba de pasteurización (95 °C durante 1h)	Resistencia de unión después de una prueba de retorta baja (121 °C durante 30 min)	Resistencia de unión a TA después de una prueba de retorta alta (135 °C durante 20min)
1	5,2 (Ad-Al)	2,7 (Ad-Al)	0,5 (Ad-Al)	Delaminación
2	10 (Alu-F)	1,6 (Ad-Al)	0,5 (Ad-Al)	Delaminación
3	9,5 (Alu-F)	4,4 (Alu-F)	5 (Ad-Al)	4,1 (Ad-Al)
4	9,5 (Alu-F)	4,0 – 4.6 (Ad-Al y Alu-F)	3,6 – 4 (Ad-Al y Alu-F)	3,1 (Ad-Al)
5	10 (Alu-F)	3,6 – 4,2 (Ad-Al y Alu-F)	4,5 (Ad-Al y Alu-F)	4,3 – 4.6 (Ad-Al y Alu-F)
6	11,5 (Alu-	N/C	7,8 (Ad-Al)	5 (Ad-Al)

	F)			
--	----	--	--	--

Alu – F = falla del aluminio / Ad-Alu = falla del adhesivo.

Los Ejemplos comparativos (Muestras 1 y 2), preparados utilizando prepolímeros de poliisocianato de base aromática con niveles estándar o ultrabajos de monómero libre, no pasaron la prueba de retorta alta y casi no pasaron la prueba de retorta baja. Los laminados que sobrevivieron al proceso de retorta baja, al mantener su aspecto y no mostrar delaminación, terminaron con casi ninguna resistencia de unión y, por lo tanto, no son aptos para su uso en aplicaciones de retorta.

Las cuatro muestras basadas en el Ejemplo Inventivo 3 (es decir, muestras 3, 4, 5 y 6) se curaron con varios reticulantes de poliol y sobrevivieron a los procesos de retorta alta y baja, manteniendo su aspecto e integridad, al tiempo que mostraban una resistencia de unión adecuada.

La presente invención se ha descrito en detalle, incluidas las modalidades preferidas de esta. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la técnica, tras considerar la presente divulgación, pueden realizar modificaciones y/o mejoras en esta invención que estén dentro del alcance y espíritu de la invención.

MODALIDADES NUMERADAS DE LA INVENCION

La invención se define mediante las siguientes modalidades numeradas, que forman parte de la descripción.

1. Un kit de adhesivos de laminación sin disolventes que comprende:

a) un prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato alifático; y

b) un reticulante de poliol,

en donde la cantidad de monómero de isocianato libre presente en el prepolímero de poliuretano es menor que o igual al 0,1 % (p/p) de dicho prepolímero.

2. El kit de la modalidad 1, en donde los monómeros de isocianato alifático son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, diisocianato de metileno dicitclohexilo, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de pentametileno y combinaciones de estos; opcionalmente

en donde los monómeros de isocianato alifático son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de isofoforona, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de xilileno

y combinaciones de estos.

3. El kit de cualquier modalidad anterior, en donde el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato es difuncionalizado con grupos isocianato, opcionalmente en donde el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato es lineal y

4. El kit de cualquier modalidad anterior, en donde

i) el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato tiene una viscosidad a 80 °C de entre 800 mPa y 20 000 mPas, tal como entre 1000 mPas y 10 000 mPas, o entre 2000 mPas y 7000 mPas; en donde la viscosidad se mide de acuerdo con el método descrito en la descripción; y/o

ii) el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato tiene un contenido de grupos isocianato (%NCO) de entre el 3% y el 16%, tal como entre el 5% y el 10%; y/o

iii) el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato deriva de más del 80 % molar de isocianatos alifáticos, en relación con los moles totales de isocianatos incorporados al prepolímero, tal como más del 90 % molar, o más del 95 % molar de isocianatos alifáticos, en relación con los moles totales de isocianatos incorporados al prepolímero; y/o

d) en donde los únicos isocianatos incorporados en el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato son isocianatos alifáticos.

5. El kit de cualquier modalidad anterior, en donde el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato deriva de un poliol de poliéster y/o un poliol de poliéter; opcionalmente

en donde el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato deriva de un poliol de poliéster que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros aromáticos.

6. El kit de la modalidad 5, en donde

i) el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato deriva de al menos 50 % en peso de poliol de poliéster respecto a la cantidad total de polioles incorporados en dicho prepolímero; y/o

ii) el poliol de poliéster comprende unidades monoméricas derivadas de una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos; y/o

iii) el poliol de poliéster comprende entre 10 y 55 % en peso de unidades monoméricas

derivadas de monómeros aromáticos, tal como entre 15 y 45 % en peso, o entre 15 y 35 % en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros aromáticos.

7. El kit de las modalidades 5 o 6, en donde

- 5 i) el poliol de poliéster comprende entre un 45 % en peso y un 90 % en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros alifáticos, tal como entre un 55 % y un 85 % en peso, o entre un 65 % y un 85 % en peso de unidades monoméricas derivadas de monómeros alifáticos; y/o en donde el poliol de poliéster comprende unidades monoméricas derivadas de una mezcla de glicoles lineales y ramificados; opcionalmente en donde los glicoles lineales y ramificados tienen un peso molecular inferior a 500 g mol^{-1} , tal como por ejemplo inferior a 200 g mol^{-1} ; y/o
- 10 ii) el poliol de poliéster y/o el poliol de poliéter tienen cada uno un peso molecular promedio en número inferior a 1000 g/mol ; y/o
- iii) el poliol de poliéster y/o poliol de poliéter es lineal.

8. El kit de cualquier modalidad anterior, en donde

- 15 i) el reticulante de poliol no comprende un compuesto de silano capaz de reaccionar con isocianatos, tal como un aminosilano; y/o
- ii) el prepolímero de poliuretano se incorpora a una composición que comprende además un poliisocianato adicional; opcionalmente
- en donde dicho poliisocianato adicional se selecciona del grupo que consiste en un trímero de hexametilendiisocianato, un alofanato de hexametilendiisocianato o combinaciones de estos.
- 20

9. Un adhesivo laminado que comprende los componentes del kit de adhesivo laminado sin disolventes de acuerdo con cualquier modalidad anterior mezclados entre sí en una única composición.

10. Una bolsa de retorta que comprende el adhesivo laminado de la modalidad 9.

25 11. Un método para proporcionar una estructura multilaminada, que comprende

- i) formar un adhesivo laminado a partir de los componentes del kit de cualquiera de las modalidades 1 a 8 o proporcionar el adhesivo laminado de la modalidad 9; y
- ii) aplicar el adhesivo laminado en una película flexible.

12. El método de la modalidad 11, en donde

- 30 i) la película flexible se selecciona del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, nailon, aluminio, polipropileno orientado, polipropileno moldeado, polietileno de baja densidad,

- polietileno lineal de baja densidad, tereftalato de polietileno modificado al vacío, tereftalato de polietileno-óxido de aluminio, tereftalato de polietileno-óxido de silicio, polipropileno orientado al óxido de aluminio, polipropileno orientado recubierto de óxido de silicio, polietileno orientado al óxido de aluminio, polietileno orientado al óxido de silicio, óxido de aluminio-nailon y óxido de silicio-nailon, y cualquier película recubierta de estos; y/o
- 5 ii) el método comprende además aplicar el adhesivo a velocidades de prensa superiores a 50 m/min o superiores a 100 m/min.
13. Un método para fabricar el kit de cualquier modalidad anterior, que comprende los pasos de:
- 10 a) reaccionar un isocianato alifático con un poliéster y/o poliol de poliéster para obtener un prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato que comprende unidades monoméricas derivadas de monómeros de isocianato alifático;
- b) reducir el monómero de isocianato residual presente en el prepolímero a menos de 0,1 % (p/p) del prepolímero;
- 15 c) introducir un reticulante de poliol al kit.
14. El método de la modalidad 13, en donde
- i) los monómeros de isocianato alifático son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de metileno diciclohexilo, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de
- 20 pentametileno y combinaciones de estos; y/o
- ii) los monómeros de isocianato alifático son diisocianatos seleccionados del grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de xilileno y combinaciones de estos; y/o
- iii) la cantidad de monómero de isocianato se reduce mediante la eliminación del prepolímero
- 25 utilizando una serie de uno o más evaporadores de capa fina y/o evaporadores moleculares.
15. El método de las modalidades 13 o 14, en donde
- i) el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato es el prepolímero de poliuretano alifático funcionalizado con isocianato de acuerdo con cualquiera de las modalidades 3 a 6; y/o
- 30 ii) el paso a) comprende hacer reaccionar el isocianato alifático con un poliol de poliéster; opcionalmente en donde el poliol de poliéster es el poliol de poliéster de acuerdo con las

modalidades 6 o 7; y/o

iii) antes del paso a), el método comprende además el paso de hacer reaccionar una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos con al menos un poliol para formar el polímero de poliéster; opcionalmente

5 en donde el al menos un poliol es una mezcla de glicoles lineales y ramificados, opcionalmente en donde los glicoles lineales y ramificados tienen un peso molecular de menos de 500 g mol^{-1} , tal como menos de 200 g mol^{-1} .

16. El método de cualquiera de las modalidades 13 a 15, que está libre de disolvente.

17. Uso del kit de acuerdo con cualquier modalidad anterior para formar un adhesivo
10 laminado; opcionalmente en donde el adhesivo laminado forma parte de un envase de retorta, tal como una bolsa.

18. Uso del kit de acuerdo con cualquier modalidad anterior para mejorar la resistencia de unión en condiciones de retorta de una estructura multilaminada formada a partir de una película flexible y un adhesivo laminado formado a partir de los componentes de dicho kit;

15 opcionalmente en donde las condiciones de retorta comprenden calentamiento a 100°C o más durante un período de 20 minutos, tal como calentamiento a 120°C durante 30 minutos o 135°C durante 20 minutos.