

MATERIAL LAMINADO METALIZADO CON UN RENDIMIENTO DE

BARRERA SUPERIOR

CAMPO TÉCNICO

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

ANTECEDENTES

Con la megatendencia de economía reciclable, todos los envases de polietileno (PE) son más y más populares en la industria. El rendimiento de barrera, p. ej., la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) y la transmisión de vapor de humedad (WVTR, por sus siglas en inglés), son atributos clave de diversos envases para proporcionar una protección necesaria al contenido de una condición exterior para garantizar una vida útil más larga. Sin embargo, debido a la barrera de oxígeno inferior inherente de PE, puede ser difícil satisfacer necesidades de barrera altas relevantes usando diseño de PE virgen. Por lo tanto, en la industria, existen varios enfoques para adquirir el rendimiento de barrera, p. ej., incorporación de resina de barrera polimérica a través de coextrusión, metalización al

vacío en un sustrato de película, o materiales de barrera de recubrimiento sobre una superficie de película, etc. Sin embargo, aún es un desafío en la industria del envasado lograr un alto rendimiento de barrera de estructuras de PE completas reciclables en términos de OTR.

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

SUMARIO

Las modalidades de la presente descripción abordan estas necesidades de un material laminado completamente de PE con un rendimiento de barrera superior, que se pueda usar en envases.

En un primer aspecto de la presente descripción, la presente descripción proporciona un material laminado que comprende un primer sustrato que comprende una primera película a base de polietileno (PE) y una primera capa metalizada dispuesta sobre al menos una superficie de la primera película a base de PE, un segundo sustrato que comprende una segunda película a base de PE y una segunda capa metalizada dispuesta sobre al menos una superficie de la segunda película a base de PE, y una capa adhesiva que adhiere el primer sustrato al segundo sustrato, la capa

adhesiva dispuesta entre la primera y segunda capa metalizada, en donde el material laminado tiene más de 90 % en peso de PE basado en el peso total del material laminado.

Estas y otras características proporcionadas por las modalidades de la presente descripción se entenderán mejor al leer la siguiente descripción detallada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

El término “polímero” se refiere a compuestos poliméricos preparados mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. En consecuencia, el término genérico polímero incluye homopolímeros, que son polímeros preparados al polimerizar solo un monómero, y copolímeros, que son polímeros preparados al polimerizar dos o más monómeros diferentes.

El término “interpolímero” se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. En consecuencia, el término genérico interpolímero incluye copolímeros y otros polímeros preparados al polimerizar más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

Los términos “poliolefina”, “polímero de poliolefina” y “resina de poliolefina” se refieren a polímeros

preparados al polimerizar un monómero de olefina simple (también denominada alqueno, que tiene la fórmula general C_nH_{2n}). En consecuencia, el término poliolefina genérica incluye polímeros preparados al polimerizar monómero de etileno con o sin uno o más comonómeros, tales como polietileno, y polímeros preparados al polimerizar monómero de propileno con o sin uno o más comonómeros, tales como polipropileno.

Los términos “polietileno” y “polímero a base de etileno” se refieren a poliolefinas que comprenden mayor que 50 por ciento (%) en moles de unidades que se derivaron de monómero de etileno, que incluye homopolímeros y copolímeros de polietileno. Las formas comunes de polietileno que se conocen 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 densidad ultrabaja (ULDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés); y polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés).

El término “relación de flujo de fusión” se refiere a una relación de índices de fusión de un polímero. En consecuencia, el término genérico relación de flujo de fusión

incluye una relación de un índice de metal de alta carga (I_{21}) de un polímero a un índice de fusión (I_2) del polímero, que también puede denominarse “MFR₂₁”.

El término “composición” se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como también productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que este esté descrito de manera específica o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas con el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de cualquier otra manera, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la funcionalidad. La expresión “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

Por “polietileno”, “polímero de polietileno”, “a base de polietileno”, “a base de PE” o “polímero a base de etileno” se entenderá 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 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 (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 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.

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 copolimeriza parcial o completamente en autoclave o reactores tubulares a presiones superiores a 14.500 psi (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 por 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 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 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 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. 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 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.

“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 metalocenos y catalizadores de geometría restringida. Los plastómeros de poliolefina tienen una densidad de 0,885 a gramos/centímetros³ (g/cc). Todos los valores individuales y subrangos de 0,885 g/cc a 0,915 g/cc se incluyen y describen en la presente descripción; por ejemplo, la densidad del plastómero de poliolefina puede variar de un límite inferior de 0,895, 0,900 o 0,905 g/cc a un límite superior de 0,905, 0,910 o 0,915 g/cc. En algunas modalidades, el plastómero de poliolefina tiene una densidad de 0,890 a 0,910 g/cc.

El “elastómero de poliolefina” puede ser un elastómero de polietileno o un elastómero de polipropileno. Los elastómeros de poliolefina tienen una densidad de 0,857 a

0,885 g/cc. Todos los valores individuales y subrangos de 0,857 g/cc a 0,885 g/cc se incluyen y describen en la presente descripción; 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/cc 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/cc.

“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.

Las modalidades de un material laminado comprenden un primer sustrato que comprende una primera película a base de polietileno (PE) y una primera capa metalizada dispuesta sobre al menos una superficie de la primera película a base de PE y un segundo sustrato que comprende una segunda película a base de PE y una segunda capa metalizada dispuesta sobre al menos una superficie de la segunda película a base de PE. El material laminado comprende una capa adhesiva que adhiere el primer sustrato al segundo sustrato, la capa adhesiva dispuesta entre la primera y segunda capa

metalizada. El material laminado tiene más de 90 % en peso de PE basado en el peso total del material laminado.

Primer y segundo sustratos

La primera y segunda película a base de PE tienen al menos una capa que comprende polietileno. De manera alternativa, puede haber dos o más capas que comprenden polietileno, que se extruden juntas. Cuando hay tres (o tres o más) capas que comprenden polietileno, la capa adyacente a la capa metalizada se denomina en la presente descripción capa superficial, la capa opuesta a la capa metalizada en el exterior de la primera y segunda película a base de PE se denomina capa selladora, y una capa o capas entre las capas 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. 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 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.

La primera y segunda películas a base de PE 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, 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 primera y segunda película a base de PE puede comprender además al menos uno de un polietileno de densidad ultrabaja, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero de etileno acetato de vinilo, un copolímero de etileno acrilato de etilo, un alcohol etilenvinílico y cualquier polímero que comprende al menos 50 % de monómero de etileno, y combinaciones de estos.

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 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, 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 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 antibloqueantes (p. ej., talco, dióxido de silicio, etc.), antioxidantes y coadyuvantes de procesamiento. En una modalidad, los aditivos 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 metaloceno) 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 puede ser una capa externa de la película.

La capa selladora puede incluir ventajosamente un agente antibloqueante. Un agente antibloqueante es un compuesto que minimiza, o previene, el bloqueo (es decir, adhesión) entre 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 calcio y combinaciones de estos.

En una modalidad, 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 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). 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. Por ejemplo, los agentes deslizantes pueden estar presentes en la capa selladora en una cantidad 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 primera y segunda película a base de PE pueden ser películas sopladas, películas fundidas, películas orientadas en la dirección de la máquina o películas orientadas biaxialmente. La primera y segunda película a base de PE pueden 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.

La primera y segunda película metalizada se pueden metalizar mediante cualquier método conocido para metalizar películas de polietileno. Por ejemplo, la primera y segunda capa metalizada se pueden 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. La primera y segunda capa metalizada pueden depositarse sobre la capa superficial de la primera y segunda película a base de PE. El metal de la primera capa metalizada o la segunda capa metalizada incluyen independientemente Al, Zn, Au, Ag, Cu, Ni, Cr, Ge, Se, Ti, Sn, u óxidos de estos. En algunas modalidades, la primera y segunda capa metalizada pueden estar formadas de aluminio u óxido de aluminio (Al_2O_3).

El espesor total del primer y segundo sustrato puede ser de al menos 10, al menos 20 o al menos 30 micrómetros. El espesor total del primer y segundo sustrato de acuerdo con determinadas modalidades es de no más que 200, no más que 150, no más que 120, no más que 100, no más que 80, no más que 70 o no más que 60 micrómetros.

El primer y segundo sustrato pueden tener una densidad óptica (OD, por sus siglas en inglés) de al menos

1,5, o al menos 1,8 y no más que 4,0, no más que 3,5 o no más que 3,0. En algunas modalidades, la OD es de 2,0. La densidad óptica (p. ej., una estructura multicapa que comprende una película de polietileno con una capa metálica depositada sobre esta) se puede medir usando un medidor de densidad óptica (modelo núm. LS177 de Shenzhen Linshang Technology).

El primer y segundo sustrato pueden retener una 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.

El primer y segundo sustrato pueden 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 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 300 ppm, no mayor que 200 ppm, 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.

También se pueden incluir aditivos adicionales en la primera o segunda película a base de PE. Un ejemplo es un antioxidante, que se incluye en películas poliméricas para estabilizar el polímero o los polímeros o evitar la degradación oxidativa del polímero o polímeros. La concentración de antioxidantes en el primer y/o segundo sustrato puede ser menor que 3000 ppm, o menor que 2000 ppm, o menor que 1500 ppm, o menor que 1300 ppm, basado en el peso total del primer y/o segundo sustrato. Sin estar limitado por la teoría,

Capa adhesiva

Diversos adhesivos se consideran adecuados para la capa adhesiva. En una o más modalidades, la capa adhesiva puede comprender adhesivo a base de solvente, adhesivo sin solvente o adhesivo a base de agua. En una o más modalidades, la capa adhesiva logra una fuerza de unión adhesiva de al menos 4 N/15 mm, al menos 6 N/15 mm, o al menos 8 N/15 mm. Sin estar limitados por la teoría, los adhesivos adecuados cuando se disponen entre la primera y segunda capa metalizada pueden lograr sinérgicamente una OTR de menos de 1,0 cc/m²24

horas medida bajo la condición de 23 °C y 0 % de humedad relativa cuando se mide usando el Método de prueba.

Diversas composiciones se consideran adecuados para el adhesivo. En una modalidad, la capa adhesiva puede derivarse de una composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes, la composición adhesiva de poliuretano a base de solvente de dos componentes comprende un componente de poliol de poliéster y un componente de poliisocianato. El componente de poliol de poliéster comprende de 40 % en peso a 60 % en peso de aromáticos basado en el peso seco total del poliol de poliéster, y el componente de poliol de poliéster comprende un peso molecular promedio en peso (M_w) entre 5.000 y 50.000 g/mol; y una relación en peso del componente de poliol de poliéster al componente de poliisocianato es de 100:5 a 100:30, o de 100:10 a 100:20.

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.

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 poliéster poliol y el componente de poliisocianato se envasan, transportan y almacenan por separado, combinados poco o inmediatamente antes de ser usados para la fabricación del material laminado.

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, 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 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 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.

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, 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 50000 g/mol, o de 5500 a 30000 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 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.

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 % en peso a aproximadamente 55 % en peso, basado en el peso seco del poliol de poliéster.

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 solvente usado para el poliol de poliéster puede ser acetato de etilo o MEK, o combinación, preferentemente acetato de etilo.

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 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 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 (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 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 difenil metano (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 descripción 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 descripción 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, ver, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Núm. 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 Aquolin 268, 269 y 270 (Wanhua Chemicals).

El poliisocianato útil en la presente descripción puede usarse directamente o diluido con uno o más solventes para formar una solución de poliisocianato, antes de mezclarlo con el componente de poliol. Tales solventes (también conocidos como “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 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 40-100 % en peso, preferentemente de 50-90 % en peso, con mayor preferencia de 55-80 %. La composición adhesiva de poliuretano de la presente descripción 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, 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 descripción puede comprender además aditivos convencionales tales 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.

Material laminado

El contenido de PE en el material laminado es mayor que 90 % en peso, o mayor que 92 % en peso, mayor que 93 % en peso, mayor que 95 % en peso, mayor que 98 % en peso, basado en el peso total del material laminado.

El laminado de la presente descripción puede tener una OTR menor que 1,0 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 0,5 cc/m²*24 horas o menos cuando se mide usando el Método de prueba descrito en la presente descripción. Sin estar limitado por la teoría, la adhesión de la primera y segunda capa metalizada para unir el primer y segundo sustratos proporciona una disminución significativa en OTR así como una resistencia adhesiva mejorada.

Si bien la descripción de los laminados se enfoca en adherir el primer y segundo sustrato que tienen más que 90 % en masa de polietileno, también se contempla tener

películas adicionales laminadas a los laminados del primer y segundo sustrato. En una modalidad, una película de PE orientada, por ejemplo, una película de polietileno orientada biaxialmente se puede adherir al primer sustrato, segundo sustrato o ambos.

El material laminado puede usarse para formar artículos tales como envases. Los ejemplos de envases que pueden formarse a partir del material laminado de la presente descripción pueden incluir envases flexibles, bolsas, bolsas que se mantienen de pie y envases o bolsas prefabricadas. El material laminado de la presente descripción puede usarse para envases de alimentos. Los ejemplos de alimentos que pueden incluirse en tales empaques 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 particular del empaque (p. ej., tipo de alimento, cantidad de alimento, etc.).

Métodos de prueba

Densidad

A menos que se indique de otro modo, todas las densidades se midieron según ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión (I_2)

A menos que se indique de otro modo, todos los índices de fusión (I_2) se midieron de acuerdo con ASTM D1238-10, Método B, a 190 °C y una carga de 2,16 kg, y se informaron en decigramos por minuto (dg/min).

Velocidad de transmisión de oxígeno (OTR)

La OTR 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.

Resistencia de unión adhesiva

La prueba se realiza usando el Método interno Dow en INSTRON 5965 a una velocidad de prueba = 250 mm/min y una temperatura de 25 °C (modo de pelado: T-peel, ancho de muestra: 15 mm).

Ejemplos

Algunas modalidades de la invención se describirán 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 de la invención de la descripción.

Tabla 1: Materiales usados

	Nombre del producto	Composición	Observaciones	Proveedor
Adhesivos	ADCOTE™ 100ER/ COREACTANT F	100ER: Poliol de poliéster, anillo aromático = 47 % Mw=14288, 66 %, contenido sólido; CORREACTIVO F Poliisocianato, 75 % de contenido sólido	Adhesivo de poliuretano a base de solvente (SB)	Dow™ Inc.
	ROBOND™ L-95D	Adhesivo acrílico	Adhesivo acrílico a base de agua	Dow™ Inc.
Productos de PE	ELITE™ AT6410	MI = 0,85, Densidad = 0,912	LLDPE	Dow™ Inc.
	ELITE™ AT6900	MI = 1,2, Densidad = 0,969	HDPE	Dow™ Inc.
	XUS61800,28	MI=0,8, Densidad = 0,961	HDPE	Dow™ Inc.
	DOW™ LDPE 450E	MI=2,0, Densidad = 0,923	LDPE	Dow™ Inc.
Agente antibloqueante	Mezcla madre AB-20LD	MI=1,9, Densidad 0,925		Beijing Yalunzhilian Science & Technology Co., Ltd

Tabla 2 - Películas a base de PE

Nombre de la película a base de PE	Relación de capas	Espesor	Capa superficial	Capa central	Capa selladora	Concentraciones aditivas (ppm)
Película 1	1/3/1	60 µm	90 % en peso de ELITE™ AT6410 + 10 % en peso de LDPE 450E	91 % en peso de XUS 61800,28 + 9 % en peso de LDPE 450E	88 % en peso de ELITE™ AT6410 + 10 % en peso de LDPE 450E + 2 % en peso de AB20L	Antioxidante: 871 Antibloqueo en la capa selladora: 4000 Agente de deslizamiento en la capa selladora: 0

Nombre de la película a base de PE	Relación de capas	Espesor	Capa superficial	Capa central	Capa selladora	Concentraciones aditivas (ppm)
						Ácidos grasos o sus derivados: 0

En referencia a la Tabla 2, la Película a base de PE 1 se fabricó mediante un proceso de película soplada. Se realizó la metalización al vacío sobre la capa superficial de película a base de PE- 1, con una máquina de metalización industrial (Máquina tipo K5 EXPERT, BOBST Company) con OD=2,0. Como se muestra en la Tabla 3, MET 1 es el símbolo que refleja la versión metalizada de la Película a base de PE 1, respectivamente. En primer lugar, la laminación adhesiva se sometió a reducción en K-coater (modelo 101, R K Print-Coat Instruments Ltd.) para lograr un peso de recubrimiento de 3,5 gsm. La capa adhesiva se dispuso entre la primera y segunda capas metalizadas. A continuación, se realizó laminación manual (Hot Roll Laminator, HR-101, Chem-Instruments Ltd.) con presión de 40 psi y temperatura de nip de 150 F.

Tabla 3

Nombre del laminado	Primer sustrato	Segundo sustrato	Adhesivo
Ejemplo inventivo 1	MET 1	MET 1	ADCOTE™ 100ER/CORREACTIVO F
Ejemplo comparativo 1	MET 1	MET 1	ROBOND™ L-95D
Ejemplo	MET 1	N/A	Sin adhesivo, película metalizada de

comparativo 2			una sola capa 1 sin laminación
---------------	--	--	--------------------------------

Tabla 4 - Laminados

Nombre del laminado	OTR (cc/m ² -día, 23 °C, 0 % RH)	Resistencia de unión adhesiva (N/15 mm)
Ejemplo inventivo 1	0,5	6,0
Ejemplo comparativo 1	28,95	2,6
Ejemplo comparativo 2	47,1	N/A

En referencia a la Tabla 4, el Ejemplo comparativo 2 es una película MET 1 de una sola capa sin laminación. La OTR se mide de 47,1 cc/m²-día. El Ejemplo comparativo 1 es un laminado que incluye películas MET 1 de dos capas unidas por el adhesivo acrílico L95D. La OTR es de aproximadamente 29 cc/m²-día, que es cerca de la mitad del MET 1 de una sola capa, y la resistencia de unión es de aproximadamente 2,6 N/15 mm. El Ejemplo inventivo 1 es un laminado que incluye películas MET 1 de dos capas unidas entre sí por el adhesivo de poliuretano 100ER/F. La OTR se puede disminuir drásticamente a 0,5 cc/m²-día, que es significativamente menor que la mitad de la OTR del Ejemplo comparativo 1 y 2. Además, la resistencia de unión adhesiva de 6 N/15 mm, que es mucho mayor que el laminado adhesivo acrílico (Ejemplo comparativo 1), puede implicar una protección mucho más segura durante el almacenamiento, transporte, etc.

Las dimensiones y los valores descritos en la presente no han de entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos que se indican. En cambio, a menos que se especifique de otro modo, cada una de tales dimensiones tiene por objeto significar tanto el valor mencionado como un rango funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como de “40 g/cm³” tiene por objeto significar “aproximadamente 40 g/cm³”.

Las notaciones usadas en las ecuaciones incluidas en la presente descripción se refieren a su significado estándar como se entiende en el campo de matemáticas. Por ejemplo, “=” significa igual a, “×” denota la operación de multiplicación, “+” denota la operación de adición, “-” denota la operación de sustracción, “>” es un signo de “mayor que”, “<” es signo de “menor que” y “/” denota la operación de división.

Cada documento citado en la presente descripción, de haber alguno, que incluye cualquier patente o solicitud de patente relacionada o de referencia cruzada y cualquier patente o solicitud de patente a la cual la presente solicitud reivindica prioridad o el beneficio de esta, se incorpora en la presente descripción como referencia en su totalidad a menos que se excluya expresamente o se limite de

otro modo. La mención de cualquier documento no es una admisión de que forma parte de la técnica anterior con respecto a cualquier modalidad descrita o reivindicada en la presente descripción, o de que sola o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o describa cualquiera de tales modalidades. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en la presente descripción entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado por referencia, prevalecerá el significado o la definición asignado a ese término en la presente descripción.