

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 1104447-0 A2**

(22) Data de Depósito: 27/09/2011
(43) Data da Publicação: 21/08/2012
(RPI 2172)



(51) *Int.Cl.:*
C09J 167/08

(54) Título: COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS E ADESIVO ASSIM OBTIDO

(73) Titular(es): COIM BRASIL LTDA

(72) Inventor(es): CARLOS ROBERTO GANDOLPHI, JOSE PAULO NAVARRO VICTORIO JUNIOR

(74) Procurador(es): BEERRE ASSESSORIA EMPRESARIAL LTDA

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS E ADESIVO ASSIM OBTIDO. Trata-se a presente patente de invenção, de uma composição e processo para obtenção de adesivo de laminação para embalagens flexíveis, particularmente adesivos de poliuretano a base de resina alquídica com e sem solventes, preferencialmente sem solventes.

COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO
PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS E ADESIVO ASSIM OBTIDO

Trata-se a presente patente de invenção, de uma
composição e processo para obtenção de adesivo de laminação
5 para embalagens flexíveis, particularmente adesivos de
poliuretano a base de resina alquídica com e sem solventes,
preferencialmente sem solventes.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Adesivo é todo material utilizado para unir e manter
10 unidos dois ou mais substratos. São de origem natural ou
sintética. Os adesivos normalmente são materiais líquidos a
temperatura ambiente, sendo 100% de material ativo ou
dissolvido em solventes orgânicos ou água.

O termo sem solvente ou 100% sólidos se refere aos
15 adesivos que contenham essencialmente 100% do componente ativo
sem nenhum solvente ou diluente não reativo, e que podem ser
aplicados ou usados na temperatura ambiente, ou ligeiramente
superior. Os principais adesivos sem solvente são os
poliuretanos, as resinas epóxi, os cianoacrilatos, silicones,
20 polissulfetos e resina uréia formaldeído entre outros tantos
tipos de resina possíveis de serem usadas como adesivo.

Os adesivos sem solvente a base de Poliuretano são
muito utilizados em diversas aplicações. Uma das principais
aplicações é para a laminação de filme com filme para
25 embalagens flexíveis, especialmente designadas para o mercado
de alimento.

Os adesivos líquidos de poliuretano sem solvente
oferecem vantagens sobre os adesivos com solvente por não ser
necessário o túnel de secagem para remoção do solvente, o
30 rápido processamento, e possui adesão e resistência similar aos
adesivos com solvente. Eles apresentam excelentes propriedades
de adesão (devido à natureza polar), excelente resistência
química (quando reticulados), flexibilidade, bom desempenho em

baixas temperaturas, e podem ser curados lenta ou rapidamente.

São normalmente usados em sistemas de um ou dois componentes. Os sistemas mono-componente curados com a umidade do ar, são facilmente aplicados e não necessitam de mistura prévia, todavia, são dependentes da umidade relativa local e têm curto prazo de estocagem. Os sistemas dois componentes possuem cura rápida, na temperatura ambiente, porém apresentam cura incompleta se os dois componentes não forem misturados adequadamente.

Os sistemas líquidos de adesivos de dois componentes, sem solvente, com baixo teor de isocianato livre ($< 0,1\%$), foram desenvolvidos, para minimizar problemas de migração e exposição dos trabalhadores aos isocianatos. Eles são baseados em prepolímeros (normalmente de MDI) de um poliol poliéster ou polieter.

O adesivo sem solvente monocomponente é depositado diretamente sobre o dispositivo de aplicação da máquina laminadora (sistema contendo 3 a 5 rolos, que estão em contato e girando no sentido inverso um ao outro). E este sistema aplica a quantidade desejada de adesivo sobre a película de filme flexível a ser aderida à outra película. No caso de adesivo bi-componente (ou de dois componentes), se faz necessário o uso de uma máquina de mistura e dosagem que é independente da máquina que lamina os filmes flexíveis. Esta máquina que faz a mistura e a dosagem é muito conhecida das indústrias.

Este sistema adesivo a base de resina de poliuretano é muito conhecido no mercado de laminação de embalagens flexíveis, e tem sido utilizado por várias décadas.

Nos últimos anos houve um crescimento acentuado do uso de adesivo sem solvente devido a fator custo de equipamento e um forte apelo ecológico, pois não se necessita usar estufas para secagem de solvente e não há emissão de solventes para a

atmosfera, o que ocorre quando o adesivo é um sistema com solvente.

Ainda dentro deste conceito do apelo ecológico, que é cada dia mais forte, tem-se procurado usar produtos de fontes renováveis. O óleo de rícino (castor oil) é muito utilizado no mercado de adesivos de laminação a mais de 20 anos e também é de fonte renovável. Com o aumento significativo do preço do óleo de rícino e de sua redução de oferta, faz-se necessário buscar outras fontes de produtos renováveis para serem usados no mercado de adesivo.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção apresenta um adesivo com ou sem solvente mono ou bi-componente, a base de resina alquídica, destinada a laminar filmes flexíveis do tipo: Poliéster; polietileno; polipropileno; celofane; alumínio, etc., que contém em sua composição, resina do tipo alquídica onde as matérias primas são de fontes naturais que asseguram uma boa performance do adesivo e contém uma porcentagem de produtos renováveis. A resina alquídica é muito conhecida no mercado de tintas, sendo usada como verniz e tinta para revestimentos há mais de 6 décadas, porém a presente invenção faz uso da resina alquídica como adesivo para laminação de embalagem flexível. A resina alquídica tem como principal característica o uso de óleos e gorduras vegetais e animal (preferencialmente vegetal) ou ácidos graxos dos respectivos óleos ou gorduras contendo duplas ligações carbono-carbono.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção utiliza-se de adesivo de poliuretano convencional onde as matérias primas utilizadas são os Isocianatos tais como: TDI; MDI; IPDI; H12MDI; TMXDI; MDI modificado com carbodiimida, etc., e estas matérias primas que podem ser utilizadas não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

As matérias primas, citadas abaixo apenas como exemplo e não de forma restritiva, contendo grupos hidroxila convencionalmente utilizadas tais como: os polióis poliésteres de peso molecular entre 200 e 4000, ou poliol poliésteres baseados na reação de ácidos carboxílicos e glicóis, na presente invenção são substituídas por resina alquídica que contém como matéria prima principal os seguintes óleos ou ácidos graxos: soja, canola, milho, arroz, tungue; algodão; linhaça; palma; côco; sorgo; oliva; girassol; amendoim; babaçu; dendê; urucum, etc.

Na preparação do adesivo, tem-se uma etapa prévia de preparação do principal componente desta invenção que é a resina alquídica que tem o seguinte procedimento:

- A reação de transesterificação - esta reação a que esses óleos vegetais são submetidos é uma reação prévia, sendo que a necessidade está vinculada ao fato de que esses mencionados óleos consistem de uma triglicéride com um glicol contendo pelo menos funcionalidade dois, ou seja, sendo pelo menos um diol. Preferencialmente, deve ser um triol, ou com funcionalidade superior a três, como no caso do pentaeritritol que possui funcionalidade quatro. Pode-se utilizar glicóis com funcionalidade superior a quatro como a maltose e sacarose, entre outros.

Outros materiais disponíveis no mercado são misturas de poliglicóis.

- Tecnicamente, a reação de transesterificação ocorre com temperaturas entre 240 a 260°C, utilizando-se catalisadores básicos ou ácidos; sendo que, nesta reação, ocorre o deslocamento do ácido graxo ligado à glicerina formando produtos com hidroxilas livres.

No caso de uso de ácidos graxos dos referidos óleos e gorduras, esta primeira etapa de transesterificação não se faz necessária, indo diretamente para a etapa seguinte.

- O produto desta transesterificação é reagido com ácidos carboxílicos, glicóis, polióis poliéter; óleo de mamona; etc; a uma temperatura entre 210 - 250° C, sendo que ocorre saída de subproduto que é água e glicóis que são arrastados.

5 A resina alquídica assim obtido tem numero de hidroxila entra 20 e 300 mg KOH/g, preferencialmente entre 100 - 200 mg KOH/g, e mais especificamente entre 120 - 160 mg KOH/g.

10 Exemplos de ácidos carboxílicos: ácido adípico; anidrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido trimelítico; misturas de diácidos sub-produtos de produção do ácido adípico que são a mistura de ácido adípico, ácido glutárico e ácido succinico; ácido sebácico; ácido azeláico; ácido benzóico; anidrido maleico, entre outros. Os ácidos que
15 podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

 Exemplos de glicóis: monoetilenoglicol; dietilenoglicol, trietileno glicol; monopropileno glicol; dipropileno glicol; tripropilenoglicol; 1,4 butanodiol; 1,6
20 hexanodiol; glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol; óleo de rícino, entre outros. Os glicóis que podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

Assim, a reação típica do presente invento envolve duas etapas, sendo a primeira uma de transesterificação e a segunda de
25 esterificação. Caso se use ácido graxo dos óleos, existe apenas a etapa de esterificação.

FORMULAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Na transesterificação, utiliza-se:

- Óleo vegetal líquido a temperatura ambiente = 70 a 80 partes
30 em volume;
- Poliglicol = 20 a 30 partes em peso;
- Catalisador = 50 a 500 ppm.
- São misturados e aquecidos por 2 a 4 horas a 230-250° C até

que solução se torne homogênea e solúvel em metanol na proporção de pelo menos 2,5 partes de metanol, por 1 parte do produto.

- O Produto deve ser resfriado até 160 -180° C e adicionado os componentes abaixo (escrito da reação de esterificação).

A quantidade de poliglicol está compreendida entre 12 e 22 partes, preferencialmente entre 16 e 20 partes.

FORMULAÇÃO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Na esterificação, utiliza-se:

- Produto da primeira parte = 75 a 80 partes em peso;
- Glicóis = 0 a 7 partes em peso;
- Ácido di-carboxílico = 18 a 30 partes em peso.
- A quantidade de Óleo vegetal líquido a temperatura ambiente está compreendida entre 45 a 65 partes, e de preferência entre 57 e 62 partes.

A quantidade de glicol entre 0 e 7 partes, sendo preferencialmente entre 1 e 3 partes.

- A quantidade de ácido di-carboxílico compreendido entre 18 e 30 partes, mas preferencialmente entre 20 e 26 partes.

Para melhor definição da invenção, esclarece-se que o dito óleo vegetal líquido, a temperatura ambiente, compreende: óleo de soja, canola, milho, arroz, tungue; algodão; linhaça; palma; côco; sorgo; oliva; girassol; amendoim; babaçu; dendê; urucum, etc. Os óleos e gorduras que podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista. No caso podem ser usados os ácidos graxos dos respectivos óleos e gorduras mencionados.

O dito poliglicol compreende produtos hidroxilados contendo 3 ou mais grupos hidroxilas por molécula como glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol; óleo de rícino, Polipropilenos glicóis triol ou de funcionalidade superior, polietilenos glicóis de funcionalidade 3 ou superior. Os

poliglicóis que podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

O dito catalisador compreende sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, bem como sais orgânicos de titânio, estanho e outros metais. Ou ainda ácido forte como para-tolueno sulfônico, etc.

O dito glicol empregado na reação de transesterificação compreende: monoetilenoglicol; dietilenoglicol, trietileno glicol; monopropileno glicol; dipropileno glicol; tripropilenoglicol; 1,4 butanodiol; 1,6 hexanodiol; glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol; óleo de rícino. Os glicóis que podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

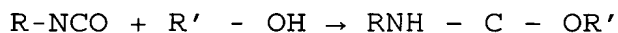
O dito ácido di-carboxílico compreende: ácido adípico; anidrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido trimelítico; ácido sebácico; ácido azeláico; ácido benzóico; anidrido maleico, ou uma mistura dos mesmos. Os ácidos que podem ser utilizados não se restringem necessariamente apenas a esta lista.

Os produtos obtidos no final da reação acima são polióis contendo hidroxilas ativas que podem reagir com isocianatos para a produção de adesivos de poliuretano.

O índice de hidroxila medido em mg de KOH por grama de produto varia entre 100 e 300, preferencialmente entre 120 e 160.

Para que se tenha uma exata compreensão da invenção, é preciso descrever, preliminarmente, que, o sistema utilizado para a produção adesivos de poliuretano para laminação de embalagens flexíveis, é composto, geralmente, de um ou dois componentes.

Reação entre NCO + hidroxila (OH), resultando em um uretano:



A resina alquídica da presente invenção pode ser utilizada como matéria prima na preparação de um pré-polímero de poliuretano, no caso de um adesivo mono componente, bem como ser utilizada como um co-reactante no caso de um adesivo bi-
5 componente, e ainda sendo usada na preparação do pré-polímero de poliuretano e como seu respectivo co-reactante.

O processo de obtenção de adesivo de laminação para embalagens flexíveis, oferece as seguintes e extraordinárias vantagens:

- 10 - Permite a utilização de novas matérias primas a partir de fontes renováveis;
- Permite a obtenção de adesivo sem solvente;
- Não necessita do túnel de secagem para remoção do solvente;
- Permite um rápido processamento;
- 15 - Apresentam excelentes propriedades de adesão;
- Apresentam excelente resistência química, flexibilidade e bom desempenho em baixas temperaturas; e
- Podem ser curados lenta ou rapidamente.

A abrangência da presente patente de invenção, não
20 deve ser limitada aos exemplos de matérias-primas e de formulações, mas sim, aos termos definidos nas reivindicações e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1.- COMPOSIÇÃO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, caracterizada por ser a base de resina alquídica, mono ou bi-componente, com ou sem
5 solvente.

2.- COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por ser preferencialmente sem solvente.

3.- COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela resina alquídica ser derivada de óleos ou
10 ácidos graxos contendo duplas ligações carbono-carbono.

4.- COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelos óleos ou ácidos graxos serem preferencialmente do grupo que consiste em soja, canola, milho, arroz, tungue, algodão, linhaça, palma, côco, sorgo,
15 oliva, girassol, amendoim, babaçu dendê, urucum.

5.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, caracterizado por compreender a etapa prévia de transesterificação dos óleos vegetais que consistem de um triglicéride com um glicol contendo pelo
20 menos funcionalidade dois, ou seja, sendo pelo menos um diol e posteriormente a etapa de esterificação dos óleos vegetais.

6.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por preferencialmente ser um triol, ou com
25 funcionalidade superior a três, como no caso do pentaeritritol que possui funcionalidade -quatro ou pode-se utilizar glicóis com funcionalidade superior a quatro.

7.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela reação de transesterificação ocorrer com
30 temperaturas entre 240 a 260°C, utilizando-se catalisadores básicos ou ácidos; sendo que, nesta reação, ocorre o deslocamento do ácido graxo ligado à glicerina formando

produtos com hidroxilas livres.

8.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 5 e 7, caracterizado pelo produto desta reação de transesterificação ser reagido com ácidos carboxílicos, glicóis, polióis poliéter, e óleo de mamona, a uma temperatura entre 210 - 250° C, sendo que ocorre saída de subproduto que é água e glicóis que são arrastados; a resina alquídica assim obtido tem numero de hidroxila entra 20 e 300 mg KOH/g, preferencialmente entre 100 - 200 mg KOH/g, e mais especificamente entre 120 - 160 mg KOH/g.

9.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelos ácidos carboxílicos serem do grupo que consistem preferencialmente em: ácido adípico; anidrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido trimelítico; ácido sebácico; ácido azeláico; ácido benzóico e anidrido maleico.

10.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelos glicóis serem do grupo que consistem preferencialmente em: monoetilenoglicol; dietilenoglicol, trietileno glicol; monopropileno glicol; dipropileno glicol; tripropilenoglicol; 1,4 butanodiol; 1,6 hexanodiol; glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol e óleo de rícino.

11.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela quantidade de ácidos carboxílicos ser entre 18 e 30 partes, mas preferencialmente entre 20 e 26 partes.

12.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pela reação de transesterificação obedecer a seguinte formulação:

- Óleo vegetal líquido a temperatura ambiente = 70 a 80 partes em volume;

5 - Poliglicol = 20 a 30 partes em peso;

- Catalisador = 50 a 500 ppm.

- São misturados e aquecidos por 2 a 4 horas a 230-250° C até que solução se torne homogênea e solúvel em metanol na proporção de pelo menos 2,5 partes de metanol, por 1 parte do
10 produto.

- O Produto deve ser resfriado até 160 -180° C.

13.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela quantidade de poliglicol estar
15 compreendida entre 12 e 22 partes, preferencialmente entre 16 e 20 partes.

14.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo poliglicol compreender preferencialmente:
20 produtos hidroxilados contendo 3 ou mais grupos hidroxilas por molécula como glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol; óleo de rícino, polipropilenos glicóis triol ou de funcionalidade superior, polietilenos glicóis de funcionalidade 3 ou superior.

25 15.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo catalisador compreender preferencialmente: sais orgânicos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, bem como sais orgânicos de titânio, estanho e outros metais, ou
30 ainda ácido forte como para-tolueno sulfônico.

16.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pela reação de esterificação obedecer a

seguinte formulação:

- Produto da primeira parte = 75 a 80 partes em peso;
- Glicóis = 0 a 7 partes em peso;
- Ácido di-carboxílico = 18 a 30 partes em peso.

- 5 - A quantidade de óleo vegetal líquido a temperatura ambiente seja de preferência entre 45 a 65 partes, e de preferência entre 57 e 62 partes.

17.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 16,
10 caracterizado pela quantidade de glicol estar compreendida entre 0 e 7 partes, sendo preferencialmente entre 1 e 3 partes.

18.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com as reivindicações 12
15 ou 16, caracterizado pelo óleo vegetal líquido, a temperatura ambiente, compreende: óleo de soja, canola, milho, arroz, tungue; algodão; linhaça; palma; côco; sorgo; oliva; girassol; amendoim; babaçu; dendê; urucum, óleo de peixe, sebo, gordura animal e óleo de baleia.

20 19.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo glicol compreender preferencialmente: monoetilenoglicol; dietilenoglicol, trietileno glicol; monopropileno glicol; dipropileno glicol;
25 tripropilenoglicol; 1,4 butanodiol; 1,6 hexanodiol; glicerina; trimetilolpropano; pentaeritritol.

20.- PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo ácido di-carboxílico compreender
30 preferencialmente: ácido adípico; anidrido ftálico; ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido trimelítico; ácido sebácico; ácido azeláico; ácido benzóico; anidrido maleico, ou uma mistura dos mesmos.

21.- ADESIVO DE LAMINAÇÃO PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS, caracterizado por ser obtido através dos polióis contendo hidroxilas ativas que podem reagir com isocianatos obtidos para a produção do mesmos, no qual o índice de
5 hidroxila medido em mg de KOH por grama de produto varia entre 100 e 300, preferencialmente entre 120 e 160.

RESUMO

COMPOSIÇÃO E PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO
PARA EMBALAGENS FLEXÍVEIS E ADESIVO ASSIM OBTIDO

Trata-se a presente patente de invenção, de uma
5 composição e processo para obtenção de adesivo de laminação
para embalagens flexíveis, particularmente adesivos de
poliuretano a base de resina alquídica com e sem solventes,
preferencialmente sem solventes.