

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 662**

51 Int. Cl.:

C08F 2/46 (2006.01)
C08F 2/52 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
B32B 29/06 (2006.01)
B29D 22/00 (2006.01)
B29D 23/00 (2006.01)
C08J 7/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2005 E 05711285 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1701983**

54 Título: **Adhesivos de laminación curables mediante radiación a base de monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático**

30 Prioridad:

09.01.2004 US 534998 P
06.01.2005 US 29412

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2013

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC (100.0%)
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

LAPIN, STEPHEN, C.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 411 662 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Adhesivos de laminación curables mediante radiación a base de monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático

5 **1. Campo de la invención.**

10 La invención se refiere a materiales laminados, curados mediante radiación, a composiciones adhesivas curables mediante radiación adecuadas para su uso en la formación de los materiales laminados, y a métodos de fabricación de materiales laminados.

2. Antecedentes de la invención.

15 El embalaje laminado es ampliamente utilizado para aplicaciones alimentarias, no alimentarias, y farmacéuticas. El embalaje laminado incluye embalajes flexibles y embalajes rígidos (cajas plegables). También son comunes otros diversos productos industriales o de consumo laminados. Estos incluyen etiquetas y diversos tipos de tarjetas de identificación, afiliación, con fines promocionales, etc. El embalaje laminado utiliza una amplia gama de diferentes tipos de materiales, incluyendo diversos tipos de películas plásticas, papel, y papel de aluminio. Las películas plásticas incluyen varios tipos de poliolefinas, poliésteres, y poliamidas. Las películas pueden ser diversas combinaciones de homopolímeros, copolímeros y mezclas de polímeros. Las películas pueden ser una única capa o pueden ser coextruidas en múltiples capas. Las películas también están comúnmente revestidas, metalizadas, o tratadas de otro modo para mejorar el rendimiento del paquete resultante. Los materiales de embalaje se seleccionan basándose en una variedad de factores incluyendo las propiedades de barrera, la apariencia, el coste, la sensación física, la capacidad de impresión, las propiedades de sellado, las características de fácil apertura y las características de cierre deseadas.

20 Las dos clases principales de materiales de embalaje flexibles son: 1) embalaje mono-banda, que incluye una mono-banda de una película coextruida, y 2) embalaje laminado. A menudo se desea el embalaje laminado debido al hecho de que es ventajoso combinar dos o más bandas con el fin de obtener las propiedades deseadas del embalaje resultante. Las razones para el uso de construcciones de embalajes laminados incluyen: 1) para contener los gráficos entre las capas con el fin de proporcionar protección y mejor apariencia; 2) para mantener la frescura del producto mediante el aprovechamiento de las propiedades de barrera de las capas individuales; 3) para combinar una banda estable al calor para la impresión con una banda sellable por calor para sellar el embalaje; 4) para proporcionar una sensación deseada y propiedades de manipulación para maximizar el atractivo para el consumidor; 5) para mejorar la resistencia del embalaje con el fin de mantener la integridad para el llenado, el envío y la manipulación por el consumidor.

30 Se utilizan varias tecnologías diferentes para unir las capas utilizadas en el laminado del embalaje. Las dos clases de tecnología de laminación son la laminación mediante extrusión y laminación adhesiva. Laminación mediante extrusión implica fundir y depositar una capa de resina plástica térmica, tal como polietileno entre dos bandas de material de embalaje. Los diferentes tipos de adhesivos que se usan actualmente para materiales de embalaje flexibles laminados incluyen: 1) de un componente con una base de disolvente; 2) de dos componentes con una base de disolvente; 3) de un componente con una base acuosa; 4) de dos componentes con una base acuosa, y 5) de dos componentes sin disolvente.

35 Los adhesivos con una base de disolvente tienen limitaciones inherentes que incluyen: 1) la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV); 2) alto coste de incineración de disolvente o del equipo de recuperación; 3) inflamabilidad, y 4) el análisis y el control de disolventes residuales en el embalaje.

40 Los adhesivos con una base acuosa tienen limitaciones inherentes que incluyen: 1) la necesidad de equipos de secado prolongado; 2) el efecto de calor utilizado en el secado en las películas de embalaje térmicamente sensibles; 3) las tasas de secado variables dependientes de los niveles de humedad ambiental, y 4) la dificultad para comenzar y parar debido al secado del adhesivo en el equipo de aplicación.

45 Cualquier sistema de dos componentes (con una base de disolvente, con una base acuosa, o sin disolvente) tiene desventajas inherentes que incluyen: 1) la necesidad de una mezcla exacta de los dos componentes; 2) la vida útil limitada de los componentes mezclados, y 3) la demora de tiempo (típicamente 2 a 5 días) requerido por los dos componentes de reacción para conseguir las propiedades adhesivas finales. Otras limitaciones asociadas con los adhesivos de dos componentes sin disolvente incluyen: 1) la necesidad de equipos de aplicación en caliente, y 2) las aminas aromáticas tóxicas residuales, que son subproductos de los sistemas de curado basados en isocianato.

50 Los adhesivos curables mediante radiación pueden ofrecer potencialmente numerosas ventajas con respecto a estos otros adhesivos para laminación de embalajes flexibles. Estos pueden ofrecer: 1) composiciones estables de una sola pieza, 2) poco o ningún COV, y 3) el rendimiento adhesivo completo inmediatamente después del curado.

Los adhesivos para laminación curables mediante UV requieren al menos una capa de material de embalaje que sea suficientemente transparente para permitir la penetración de la luz UV para curar el adhesivo. Curado EB tiene la ventaja añadida de ser capaz de penetrar en los materiales de embalaje opacos o impresos con el fin de curar el adhesivo.

5 El principal desafío en el desarrollo de los adhesivos para laminación curables mediante radiación son: 1) proporcionar resistencia unión y química que sea adecuada para la aplicación de embalaje deseada, y 2) tener poco olor, manchas, y migración para permitir el embalaje de productos alimenticios y farmacéuticos.

10 Los materiales curables mediante radiación tales como tintas y revestimientos están basados generalmente en monómeros y oligómeros reactivos de peso molecular relativamente bajo. Los componentes están diseñados para ser convertidos en polímeros de alto peso molecular después de la irradiación UV o EB. Se pueden conseguir altas conversiones de los componentes de bajo peso molecular; sin embargo, normalmente permanece una cierta cantidad residual de monómero u oligómeros. Estos componentes residuales pueden ser responsables de olores, manchas, y problemas de migración en el embalaje. La técnica de tintas y revestimientos curables mediante radiación no aborda los mismos problemas asociados con los materiales de embalaje flexibles laminados, y, por tanto, un experto en la materia no estaría motivado a considerar la técnica de tintas y revestimientos curables mediante radiación al abordar los problemas asociados con los adhesivos curables mediante radiación para su uso en laminados.

20 Una discusión de los problemas asociados con el uso de materiales curables mediante radiación en aplicaciones de embalaje de alimentos se puede encontrar en la Solicitud PCT Núm. WO 02/081576 (Chatterjee). Las composiciones descritas por Chatterjee contienen agua, que se desplaza desde la tinta o el revestimiento después del curado mediante radiación. Esto no se puede realizar con un adhesivo de laminación ya que el agua sería atrapada entre dos capas de materiales de embalaje y, por lo tanto, Chatterjee no es útil en el tratamiento de los problemas asociados con los adhesivos curables mediante radiación para su uso en la fabricación de laminados.

30 Hace aproximadamente 4 años comenzó el gran interés adhesivos laminados curables por haces de electrones (EB). Este interés se debió, en parte, por el desarrollo de una nueva generación de equipos de haz de electrones de bajo voltaje, de menor coste. Una discusión de los equipos de bajo voltaje se puede encontrar en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.610.376 (Rangwalla). El equipo de bajo voltaje permitió un depósito de energía eficaz en las capas de revestimiento o adherentes, a la vez que se minimizaban los efectos adversos de la energía EB sobre los sustratos. Las ventajas de la laminación EB se han revisado en múltiples publicaciones. La ventaja más evidente es el de las características de unión instantánea en contraste con adhesivos basados en la reacción de isocianatos con polioles que pueden tardar varios días en llegar a las propiedades de funcionamiento deseadas.

40 Si bien la tecnología con adhesivos de laminación EB ha surgido en algunas aplicaciones industriales, el uso comercial en el embalaje de alimentos ha sido limitado. Esto se debe en parte a las propiedades de funcionamiento limitadas de los adhesivos, incluyendo la resistencia al agua limitada.

45 En los adhesivos de laminación curables mediante radiación, los componentes de bajo peso molecular residuales se encuentran inicialmente en el adhesivo curado, que se encuentra entre dos capas de materiales de embalaje. Algunos tipos de materiales de embalaje, tales como papel de aluminio, son buenos materiales de barrera y son eficaces para la prevención de la migración de los componentes de bajo peso molecular al producto alimenticio o farmacéutico. Otros materiales de embalaje, tales como materiales a base de poliolefina, son conocidos por ser barreras menos eficaces a la migración de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Por lo tanto, existe una necesidad de un material adhesivo curable mediante radiación que cuando se cure adecuadamente muestre una reducción sustancial de la migración a través de las capas de un material de embalaje laminado.

50 Los materiales de embalaje laminados también tienen problemas con la deslaminación de las capas durante el uso normal, especialmente cuando el paquete contiene líquidos agresivos o ciertos productos alimenticios agresivos. La deslaminación también puede ser un problema durante el procesamiento o el embalaje. Esto puede incluir la adición de cierres, llenado, sellado, y el tratamiento térmico. Por lo tanto, hay una necesidad de un material adhesivo curable mediante radiación que cuando se cure adecuadamente exhiba una adherencia suficiente para evitar la deslaminación de las capas durante el uso normal.

Compendio de la invención

60 Un objetivo de la invención es proporcionar materiales de embalaje laminados curados mediante radiación, que no filtran monómeros curables mediante radiación residuales al contenido de los mismos y muestran una adherencia suficiente para evitar la deslaminación de las capas durante el uso normal.

Otro objetivo es proporcionar adhesivos de laminación curables mediante radiación que se pueden utilizar para formar materiales de embalaje laminados que no filtran monómeros curables mediante radiación al contenido de los mismos y muestran una adherencia suficiente para evitar la deslaminación de las capas durante el uso normal.

5 Estos objetos y otros objetos se pueden obtener a través de una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende de 10 a 100% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición.

10 Estos objetos y otros objetos se obtienen adicionalmente mediante un material laminado que comprende al menos dos capas unidas entre sí por al menos una capa adhesiva de laminación curado mediante radiación, en donde el adhesivo de laminación curado mediante radiación está formado por curado mediante radiación de una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación comprende de 10 a 100% de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición.

15 Estos objetos y otros objetos se obtienen adicionalmente mediante un procedimiento para formar un material laminado que comprende: aplicar una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende de 10 a 100% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición, a al menos una primera capa; presionar al menos una segunda capa en contacto con la composición curable mediante radiación, formando de ese modo una estructura laminada; y aplicar radiación a la estructura laminada para curar la composición curable mediante radiación y unir las capas de laminado.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1
25 ilustra una vista lateral, en sección transversal de un material de embalaje laminado, curado mediante radiación;
- La Figura 2
ilustra una vista lateral, en sección transversal de un material de embalaje laminado, curado mediante radiación;
- La Figura 3
ilustra una vista lateral, en sección transversal de un material de embalaje laminado, curado mediante radiación;
- 30 La Figura 4
ilustra una vista lateral de un proceso de laminación mediante radiación;
- La Figura 5
ilustra una vista lateral, en sección transversal de un producto embalado;
- La Figura 6
35 ilustra una vista lateral, en sección transversal de una etiqueta laminada mejorada de acuerdo con la presente invención;
- La Figura 7
ilustra una vista lateral, en sección transversal de recipiente de poliolefina adecuado para contener un producto farmacéutico o alimentario que tiene la etiquetas laminada mejorada unida sobre una superficie exterior de la misma;
- 40 La Figura 8
ilustra un gráfico de las propiedades de DMA de un ejemplo de acuerdo con la presente invención después del curado mediante UV con un fotoiniciador;
- La Figura 9
45 ilustra un gráfico de la esquematización de tan delta de un ejemplo de acuerdo con la presente invención después de curado UV con fotoiniciador;
- Las Figs. 10A-10E
ilustra los gráficos de las resistencias de la unión de ejemplos según la presente invención; y
- Las Figs. 11A-11C
50 ilustra las gráficas de la resistencia a los productos alimenticios de los ejemplos de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

55 Ahora se ha encontrado que el uso de monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático en los adhesivos para laminación curables mediante radiación proporcionan mejoras inesperadas en la fuerza de unión y la resistencia al agua de las estructuras laminadas resultantes, así como una mejor resistencia a la migración.

60 Como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 6.720.050 y 6.472.056, los adhesivos curados mediante radiación pueden tener bajos niveles de monómeros residuales que quedan después del proceso de curado. Los autores de la presente invención han encontrado que los monómeros funcionales de ácido carboxílico tienen una baja migración a través de los materiales de embalaje incluyendo poliolefinas. Los autores de la presente invención han encontrado ahora que los monómeros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos tienen propiedades de

migración sorprendentemente bajas en comparación con otros monómeros incluyendo monómeros basados en el semiestér de acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y anhídrido succínico (succinato de monoacrililoietilo, MAES).

Otra ventaja inesperada de los monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático es la reducción significativa de las propiedades de irritación de la piel. Por ejemplo, el semiestér de HEA con anhídrido hexahidroftálico (hexahidroftalato de monoacrililoietilo, MAHP) produce una respuesta no corrosiva a una prueba de la membrana, mientras que MAES produce una respuesta corrosiva para la misma prueba.

Adhesivo de laminación curable mediante radiación

El adhesivo de laminación curable mediante radiación (en lo sucesivo, "composición adhesiva curable mediante radiación") comprende de 10 a 100% de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición. Preferiblemente, el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 80%, y más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70%, basado en el peso total de la composición.

La composición puede incluir de 10 a 90% en peso de los monómeros funcionales de ácidos carboxílicos no cicloalifáticos, basado en el peso total de la composición. Se entiende que el término "monómero funcional de ácido carboxílico no cicloalifático" incluye todos los demás monómeros funcionales de ácidos carboxílicos no incluidos en la definición de "monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático".

Preferiblemente, la composición contiene al menos 50% en peso de monómeros funcionales de ácidos carboxílicos, basado en el peso total de la composición. El término "monómero funcional de ácido carboxílico" incluye los monómeros funcionales de ácidos carboxílicos tanto cicloalifáticos como no cicloalifáticos. Más preferiblemente, la composición contiene al menos 80% en peso de monómeros funcionales de ácidos carboxílicos y aún más preferiblemente al menos 90% en peso de monómeros funcionales de ácidos carboxílicos. Si se desea, la composición puede contener sustancialmente 100% de monómeros funcionales de ácidos carboxílicos.

El monómero funcional de ácido carboxílico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a aproximadamente 3.000, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 2.000, y lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500. El tipo más simple de monómero funcional de ácido carboxílico es el ácido acrílico. Sin embargo, el ácido acrílico no es deseable debido al olor, la toxicidad y el bajo peso molecular. Por lo tanto, las composiciones adhesivas curables mediante radiación preferidas están sustancialmente libres de ácido acrílico.

Se puede utilizar cualquier método para elaborar el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático, incluyendo los métodos desarrollados recientemente. Dado que la formación de monómeros funcionales de ácido carboxílico es ahora bien conocida y se describe completamente en las solicitudes principales relacionadas de los autores de la presente invención, se describirá la formación de los monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático preferidos. Un experto en la técnica fácilmente será capaz de formar el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático deseado en base a la presente descripción en combinación con mecanismos de reacción bien conocidos. Por ejemplo, usando la reacción bien conocida entre un grupo funcional hidroxilo y un anhídrido, se puede hacer reaccionar un compuesto que contiene tanto un grupo funcional hidroxilo como un grupo funcional curable mediante radiación deseado con un compuesto anhídrido para formar el monómero funcional de ácido carboxílico deseado. El grupo o los grupos cicloalifáticos requeridos pueden estar presentes en cualquiera de estos reaccionantes.

Preferiblemente, los monómeros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos se producen haciendo reaccionar grupo funcionales hidroxilo con anhídridos cicloalifáticos. Los ejemplos de los anhídridos cicloalifáticos preferidos incluyen, pero no se limitan a, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido hexahidroftálico sustituido.

Se entiende que el término hexahidroftálico sustituido significa que los grupos pueden ser sustituidos por los átomos de hidrógeno presentes en el anillo de hexano. Los grupos preferidos son alquilos, tales como metilo, etilo, propilo y butilo. Un anhídrido hexahidroftálico sustituido particularmente preferido es el anhídrido metilhexahidroftálico. Otros grupos adecuados incluyen haluros, tales como flúor, cloro, bromo y yodo. Aunque no se prefiere, se puede utilizar cualquier otro grupo como se desee, tales como aminas, alquenos, arilos, éteres, ésteres, cetonas, etc.

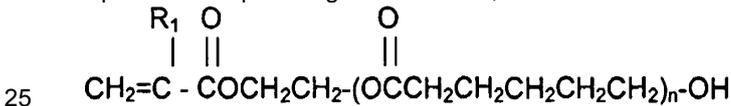
Si se desea, se pueden utilizar anillos de otros tamaños, tales como anillos de 3, 4, 5 y 7 carbono. Además, pueden estar presentes más de un anillo, tales como anhídridos bicíclicos. Un ejemplo de un anhídrido bicíclico comercial es el anhídrido metilnádico. Un ejemplo de un anhídrido bicíclico sustituido es el anhídrido cloréndico. Si bien en general se prefieren estructuras de anillo cicloalifático saturado, en el anillo puede permanecer alguna insaturación residual. Un ejemplo de estructura con insaturación restante es el anhídrido tetrahidroftálico.

Aunque no se prefiere, puede ser posible utilizar un anillo heterocíclico, por ejemplo reemplazando uno o más de los átomos de carbono en el anillo por azufre, oxígeno o nitrógeno.

5 Cuando el grupo cicloalifático es proporcionado por otros reactivos se puede utilizar cualquier anhídrido adecuado incluyendo, pero no limitado a: anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimelítico, anhídrido adípico, anhídrido azelaico, anhídrido sebácico, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido malónico; anhídrido pimélico; anhídrido subérico; anhídrido 2,2-dimetilsuccínico; anhídrido 3,3-dimetilglutárico; anhídrido 2,2-dimetilglutárico; anhídrido dodecenilsuccínico; anhídrido octenilsuccínico, anhídrido HET; y similares.

10 El compuesto que contiene un grupo funcional hidroxilo y un grupo funcional curable mediante radiación ("compuesto curable mediante radiación, con función hidroxil") puede contener cualquier grupo funcional curable mediante radiación deseado, adecuado para la aplicación deseada. El grupo funcional curable mediante radiación comprende preferiblemente insaturación etilénica. Los ejemplos de la insaturación etilénica adecuada incluyen acrilato, metacrilato, estireno, viniléter, éster vinílico, acrilamida N-sustituida, vinilamida, ésteres maleato o ésteres fumarato. Preferiblemente, la insaturación etilénica es proporcionada por un grupo acrilato o metacrilato. El uso del término "(met)acrilato" hace referencia a acrilato o metacrilato, o mezclas de los mismos.

20 Los ejemplos de los compuestos curables mediante radiación con función hidroxil adecuados, que contienen grupos (met)acrilato incluyen los siguientes, pero no están limitados a los mismos: (met)acrilato de 2-hidroxietilo; (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; (met)acrilato de 2-hidroxibutilo; (met)acrilato de 2-hidroxil-3-feniloxipropilo; mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol; (met)acrilato de 4-hidroxiciclohexilo; mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol; mono(met)acrilato de neopentilglicol; di(met)acrilato de trimetilolpropano; di(met)acrilato de trimetilolletano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol; (met)acrilatos con función hidroxil representados por la siguiente fórmula,



30 en donde R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y n es un número entero de 1 a 5. Los ejemplos asequibles comercialmente incluyen los prepolímeros de (met)acrilato terminados en hidroxil comercializados como prepolímeros "Tone" (Dow Chemical). Los compuestos de (met)acrilato se pueden utilizar solos o en una mezcla de dos o más de los mismos. Entre estos compuestos se prefieren especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo. Los ejemplos de los compuestos curables mediante radiación con función hidroxil que tienen grupos funcionales viniléter incluyen, por ejemplo, 4-hidroxibutilviniléter, y monoviniléter de trietilenglicol.

35 Preferiblemente, el grupo funcional curable mediante radiación es el acrilato o el metacrilato, siendo el más preferido el acrilato.

40 El semiéster formado a partir de producto de reacción de acrilato de 2-hidroxietilo con anhídrido succínico es succinato de monoacriloxietilo (MAES). El semiéster cicloalifático formado a partir de la reacción de acrilato de 2-hidroxietilo con anhídrido hexahidroftálico es hexahidroftalato de monoacriloxietilo (MAHP). El semiéster cicloalifático formado a partir de la reacción de acrilato de 2-hidroxietilo con anhídrido metilhexahidroftálico es hexahidroftalato de monoacriloxietilmetilo (MAMHP). Estos son los monómeros funcionales de ácido s carboxílicos más preferidos de la presente invención.

45 Si se desea, el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático también se puede formar por reacción de un compuesto funcional de ácido dicarboxílico adecuado con un compuesto curable mediante radiación con función hidroxil. Sin embargo, no se prefiere este método ya que se forma agua durante la reacción del grupo hidroxilo con un grupo ácido carboxílico, cuya agua se debe eliminar antes del uso del monómero carboxílico en la composición adhesiva curable mediante radiación.

50 Los monómeros y oligómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático también pueden estar formados por diversas combinaciones de polianhídridos y/o polioles, según se desee.

55 Un experto la técnica fácilmente será capaz de formular la composición adhesiva curable mediante radiación para proporcionar una viscosidad adecuada para la aplicación deseada. Por lo general, la viscosidad de la composición adhesiva curable mediante radiación debe ser baja, por ejemplo de aproximadamente 3000 centipoises o menos, a la temperatura de aplicación, para facilitar la aplicación al sustrato. Por lo general, la temperatura de aplicación es la temperatura ambiente (25°C). Sin embargo, se pueden utilizar según se desee temperaturas de aplicación más altas. El monómero funcional de ácido carboxílico, o la viscosidad combinada de una mezcla de múltiples monómeros funcionales de ácido carboxílico, preferiblemente tiene una viscosidad baja, con el fin de evitar el uso de monómeros diluyentes, para proporcionar una viscosidad que sea adecuada para la aplicación del adhesivo curable mediante radiación a una capa de material de embalaje flexible. Las viscosidades adecuadas del monómero funcional de ácido carboxílico, o la viscosidad combinada de una mezcla de múltiples monómeros funcionales de

ácido carboxílico, incluyen de aproximadamente 50 a aproximadamente 10.000 centipoises a la temperatura de aplicación, más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 centipoises a la temperatura de aplicación.

5 Cuando el adhesivo curable mediante radiación se formula para el curado mediante exposición a la luz visible, luz ultravioleta, o similar, se pueden utilizar como iniciadores de polimerización uno o más fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores para mejorar la velocidad de curado. Los ejemplos de fotoiniciadores y fotosensibilizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a: 2,2'-(2,5-tiofenodil)bis(5-terc-butilbenzoxazol); 1-hidroxiciclohexilfenilcetona; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; xantona; fluorenona; antraquinona; 3-metilacetofenona; 10 4-clorobenzofenona; 4,4'-dimetoxibenzofenona; 4,4'-diaminobenzofenona, cetona de Michler; benzofenona; propil éter de benzoína; etiléter de benzoína, bencil dimetil cetal, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona; 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona; metilbenzoil formiato de tioxantona; dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 2-clorotioxantona; 2-metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolinopropano-1-ona y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoldifenilfosfina. Los ejemplos disponibles comercialmente incluyen IRGACURE 184, 369, 500, 651, 819, 907, y 2959, y Darocur 15 1173 (Ciba Geigy); Lucirina TPO (BASF); y Ebecryl P36 y P37 (UCB Co.).

Preferiblemente, los fotoiniciadores poliméricos o multifuncionales se utilizan en la composición adhesiva curable mediante radiación. El uso de fotoiniciadores poliméricos o multifuncionales reduce aún más la posibilidad de migración del fotoiniciador o fragmentos del fotoiniciador. Los ejemplos de los fotoiniciadores poliméricos y multifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, KIP 100, KIP 150 y Esacure UNO (Lamberti) disponibles en el mercado.

Los fotoiniciadores polimerizables que contienen un grupo (met)acrilato además del radical fotosensible se pueden utilizar en la composición curable mediante radiación. El uso de fotoiniciadores polimerizables hace que el fotoiniciador o fragmentos del fotoiniciador se copolimericen con el adhesivo durante el curado reduciendo adicionalmente la posibilidad de migración del fotoiniciador o fragmento del fotoiniciador.

Si se desea, se pueden incorporar uno o más fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores a la composición de revestimiento adhesiva curable mediante radiación en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de la composición total.

Si la composición adhesiva curable mediante radiación se formula para utilizar un sistema de curado mediante radicales libres por exposición a un haz de electrones (EB), un fotoiniciador generalmente no es beneficioso y, preferiblemente, la composición está libre de fotoiniciadores. Sin embargo, en los sistemas curados catiónicamente, un fotoiniciador es beneficioso incluso cuando se realiza un curado EB. Basándose en la descripción proporcionada en la presente memoria, un experto en la técnica de formulación de composiciones adhesivas curables mediante radiación podrá formular fácilmente un sistema de curado adecuado para la aplicación deseada, sin experimentación indebida.

Los adhesivos curables mediante radiación también pueden contener oligómeros curables mediante radiación. La migración generalmente no es una preocupación con oligómeros debido a su peso molecular más alto con respecto al peso molecular de los monómeros. Se prefieren oligómeros funcionales de (met)acrilato. Estos incluyen, pero no se limitan a epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de uretano, oligómeros de (met)acrilato de poliéster, oligómeros acrílicos (met)acrilatados, y oligómeros (met)acrilatados a base de copolímeros de anhídrido maleico, tales como los comercializados bajo el nombre comercial de Sarbox (Sartomer).

Si bien es preferible que la mayor parte de los monómeros utilizados en los adhesivos curables mediante radiación sean monómeros funcionales de ácido carboxílico, puede ser deseable incluir hasta aproximadamente 50% de otros monómeros de ácidos no carboxílicos para reducir la viscosidad, modificar las propiedades de flujo y nivelación, y proporcionar entrecruzamiento. Los monómeros funcionales de ácido no carboxílico preferidos son los monómeros de (met)acrilato que tienen de uno a seis grupos (met)acrilato. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a: acrilato de laurilo, acrilato de tridecilo, acrilato de fenol etoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilol propano etoxilado, y triacrilato de glicerol propoxilado.

Las composiciones adhesivas proporcionan una resistencia de la unión mejorada y propiedades de resistencia al agua mejoradas cuando se curan adecuadamente en estructuras laminadas, de manera que los compuestos de titanato orgánicos descritos en la Solicitud de Patente de los estados Unidos con el Núm. de Serie 10/347.463, presentada el 21 de Enero de 2003, no son necesarios. Sin embargo, si se desea se pueden utilizar los titanatos allí descritos.

El adhesivo curable mediante radiación también puede incluir aditivos tales como cargas, aditivos de flujo, aditivos anti-espumantes, pigmentos, colorantes o materiales resinosos dispersados o solubilizados en la composición. La selección y el uso de tales aditivos están dentro del conocimiento práctico de la técnica.

5 Cuando se cura adecuadamente, se ha encontrado que los monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático utilizados en la presente invención proporcionan la combinación inesperada de una adherencia suficiente a capas de baja energía superficial, tales como películas protectoras de poliolefina, para evitar la deslaminación y evitar sustancialmente la migración a través de las capas en la forma libre de monómero no curada.

10 La invención también proporciona un método para proporcionar un adhesivo de curado con una T_g deseada. Si bien se puede proporcionar cualquier T_g deseada, un intervalo preferido de T_g es de 20 a 30°C. La T_g se puede adaptar finamente fácilmente mediante el ajuste de la cantidad relativa de monómero funcional de ácido carboxílico y monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifáticos. Véanse los resultados en la Tabla 4 de más abajo, lo que demuestra claramente cómo la variación de la relación de MAES:MAHP cambia espectacularmente la T_g en todo el intervalo de 20 a 30°C. En base a esta enseñanza, un experto en la técnica fácilmente será capaz de seleccionar un monómero funcional de ácido carboxílico deseado y un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático y ajustar las cantidades relativas para proporcionar una T_g deseada. Preferiblemente, la T_g se debe seleccionar cerca de la temperatura de funcionamiento del material laminado. Como se puede observar en la Fig. 8, la T_g se seleccionó para que fuera la temperatura ambiente, 22,4°C. A aproximadamente 50°C se puede observar una meseta en el módulo de almacenamiento (G') que continúa más allá de 100°C. Esto significa que el adhesivo será muy estable a lo largo de este intervalo de temperatura, de tal manera que el laminado será resistente a la exfoliación cuando se utiliza el embalaje laminado a temperaturas elevadas.

20 La composición adhesiva curable mediante radiación también se puede utilizar para formar materiales laminados mejorados, tal como se describe a continuación.

25 Material de embalaje flexible laminado

30 La formación de materiales de embalaje flexibles laminados es bien conocida y por lo tanto no se examinará en detalle en la presente memoria. Los materiales de embalaje flexibles laminados novedosos descritos en la presente memoria pueden ser producidos fácilmente utilizando técnicas convencionales y reemplazando los adhesivos de laminación convencionales por los adhesivos de laminación curables mediante radiación descritos en la presente memoria. Los métodos preferidos para aplicar el adhesivo curable mediante radiación incluye el uso de métodos de revestimiento de banda bien conocidos tales como revestimiento con rodillo, grabado, grabado offset, etc. El adhesivo se puede aplicar y curar en línea con la impresión o fuera de línea en una etapa de laminación separada, según se desee.

35 Cuando se utilizan capas de energía superficial baja, tales como poliolefinas, preferiblemente la superficie de la capa que se va a unir ha sido sometida a tratamiento de superficie para mejorar la adherencia. El tratamiento de superficie es bien conocido y se puede utilizar según se desee cualquier método de tratamiento de superficie convencional para la aplicación particular. Los ejemplos de los métodos de tratamiento de superficie adecuados incluyen tratamientos de corona, tratamientos químicos, plasma y tratamientos a la llama. Preferiblemente, cuando se utiliza una capa basada en poliolefina se aplica primero a la superficie un tratamiento de corona o un tratamiento a la llama antes de la unión con un adhesivo curable mediante radiación.

40 El material de embalaje flexible laminado se describirá con referencia a las Figs. 1-3. Como se muestra en las Figs. 1-3, el material de embalaje flexible laminado 20 incluye al menos una segunda capa de material de embalaje flexible 22 laminada sobre una primera capa de material de embalaje flexible 26 por medio del adhesivo curado mediante radiación novedoso 24, donde la capa 26 es la capa que estará en el interior del embalaje acabado. El material de embalaje flexible laminado 20 también puede incluir otras capas según se desee. Los ejemplos de los materiales adecuados para la al menos una segunda capa 22 y la primera capa 26 incluyen, pero no se limitan a: papel, papel de aluminio, películas metalizadas, películas revestidas, películas impresas, películas coextruidas, películas de poliéster, películas basadas en poliolefina, películas a base de poliolefina blanca, películas basadas en poliamida, películas de copolímero, y películas que contienen diversas mezclas de polímeros. Preferiblemente, la primera capa 26 está basada en poliolefina.

55 El adhesivo de laminación curable mediante radiación descrito en la presente memoria se puede utilizar para proporcionar un material de embalaje flexible laminado mejorado en el que se reduce sustancialmente el problema de la contaminación por los monómeros que migran. Se ha encontrado que los monómeros de ácido carboxílico de la composición adhesiva curable mediante radiación migran a través de capas de los materiales de embalaje flexibles, especialmente poliolefinas, en cantidades significativamente menores que los monómeros usados en adhesivos curables mediante radiación convencionales. También se ha encontrado que los monómeros de ácido carboxílico utilizados en la presente invención proporcionan una adherencia suficiente a muchos tipos de materiales de embalaje cuando se curan adecuadamente para evitar la deslaminación del material de embalaje flexible laminado durante su uso.

La composición adhesiva curable mediante radiación, descrita en la presente memoria se puede aplicar y curar usando técnicas convencionales, por ejemplo mediante la luz UV de las lámparas de mercurio de media presión directamente a través de las capas. Cuando se utiliza la luz ultravioleta (UV) para curar la composición adhesiva curable mediante radiación, se debe seleccionar un material polimérico que no impida o inhiba sustancialmente el curado del adhesivo curable mediante radiación por la absorción o la protección de la luz UV. Por lo tanto, al menos una de la segunda capa 22 o la primera capa 26 es preferiblemente sustancialmente transparente cuando se desea curado mediante UV. Se puede formar una capa sustancialmente transparente 22 a partir de cualquier material adecuado. Los ejemplos de los materiales poliméricos sustancialmente transparentes adecuados incluyen poliolefinas, poliésteres y poliestirenos. Preferiblemente, la capa 22 se forma a partir de una poliolefina.

La radiación por haz de electrones (EB) se utiliza preferiblemente para curar la composición adhesiva curable mediante radiación, puesto que la composición se simplifica ya que no son necesarios los fotoiniciadores. Por otra parte, no se necesita que la capa 22 y la capa 26 sean sustancialmente transparentes cuando se utiliza el curado EB.

Los ejemplos de las poliolefinas adecuadas para su uso en una capa preferida 26 y/o cuando la poliolefina se utiliza en la capa 22 incluyen, pero no se limitan a, homopolímeros o copolímeros de etileno, butileno, propileno, hexeno, octeno, etc. Las películas a base de poliolefina preferidas incluyen polipropileno y polietileno, tal como polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), poliisobutileno (PIB). Se pueden usar según se desee formas orientadas de polipropileno, tales como polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) u orientado (OPP).

Si se desea, la poliolefina para su uso en la capa 22 o 26 puede ser recubierto, mezclado, copolimerizado o coextruido con otros materiales para mejorar las propiedades de barrera, manipulación, apariencia o sellado. Estas modificaciones se incluyen en las definiciones de "poliolefina basada en" y "poliolefina que comprende" para las capas 22 o 26. Los revestimientos comunes incluyen cloruro de polivinilideno (PVdC), revestimientos con una base acrílica, y varios otros revestimientos de barrera y de sellado térmico. La poliolefina también puede recibir una capa delgada de metal utilizando un proceso de metalización a vacío. Los copolímeros de poliolefina comunes utilizados para producir películas para embalajes flexibles incluyen copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y etileno y alcohol vinílico (EVOH), etileno y ácido acrílico, etileno y acrilato de etilo. A pesar del hecho de que muchas de estas modificaciones son conocidas para mejorar las propiedades de barrera de poliolefinas, todavía es deseable un adhesivo de laminación resistente a la migración para evitar sabor y olor no deseado en el producto embalado.

La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.399.396 describe ejemplos adicionales de capas adecuadas para su uso en el material de embalaje flexible laminado, que se incorporan a la presente memoria como referencia. Otras capas adecuadas las describen Diane Twede y Ron Goddard, "Packaging Materials", segunda edición, Pira International, Surry, Reino Unido 1998.

Otro ejemplo de un material de embalaje flexible laminado se muestra en la Fig. 2, que incluye una capa transparente 26 que comprende una poliolefina que ha sido impresa por el reverso 28 sobre la superficie interior de la misma y a continuación unida a una capa 22 utilizando la composición adhesiva, curable mediante radiación 24. En este tipo de embalaje, el material impreso sería legible en la superficie interior del embalaje.

Como se muestra en la Fig. 3, otro ejemplo de material de embalaje flexible laminado incluye una capa transparente 22 que ha sido impresa por el reverso 28 sobre la superficie interior de la misma y a continuación unida a una capa 26 utilizando la composición adhesiva, curable mediante radiación 24. En este tipo de embalaje, el material impreso sería legible en el exterior del paquete.

Aunque no se muestra en los dibujos, un ejemplo adicional de un material de embalaje flexible laminado incluye una capa transparente unida a una capa de poliolefina de color blanco que tiene material impreso en una superficie exterior de la misma unidas entre sí usando la composición adhesiva, curable mediante radiación. La impresión se puede realizar utilizando cualquier método convencional, tal técnicas con tinta y/o electrofotográficas bien conocidas. Los métodos preferidos incluyen el uso de una prensa de impresión flexográfica o de huecograbado para aplicar la impresión en una línea continua.

La capa 22, capa 26 y la capa adhesiva 24 se pueden construir a cualquier grosor que se desee para la aplicación concreta. Por ejemplo, la capa 22 tiene por lo general de aproximadamente 2,54 μm a aproximadamente 127 μm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 7,62 a aproximadamente 76,2 μm de espesor. La capa adhesiva 24 tiene por lo general de aproximadamente 0,762 a aproximadamente 25,4 μm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 1,27 a aproximadamente 5,08 μm de espesor. La capa 26 tiene por lo general de aproximadamente 7,62 a aproximadamente 76,2 μm de espesor.

El material de embalaje flexible laminado se puede formar mediante el uso de cualquier procedimiento convencional. La Fig. 4 ilustra un ejemplo de un proceso de laminación mediante radiación para la fabricación de un material de

embalaje laminado flexible de 2 capas, y un material de embalaje laminado flexible de 3 capas opcional. Cualquier número de capas se puede unir entre sí utilizando el presente adhesivo curable mediante radiación.

5 Se desenrolla una primera capa de material de embalaje flexible 101. La primera capa 101 se puede alimentar desde un rollo o directamente desde una prensa de impresión utilizada para aplicar gráficos al embalaje. Se aplica un revestimiento adhesivo 103 a la capa 101 mediante el rodillo de aplicación de revestimiento 102 para formar la capa de revestimiento adhesivo 104. Este es un dibujo simplificado. Se pueden utilizar muchos tipos diferentes de métodos de revestimiento con rodillo incluyendo métodos con hasta aproximadamente 6 rodillos. El reservorio de adhesivo que alberga el revestimiento adhesivo 103 puede ser abierto o cerrado. El adhesivo líquido también se puede bombear desde un sistema de alimentación. El sistema de aplicación del adhesivo incluyendo el adhesivo 103 y el rodillo o los rodillos 102 puede estar a temperatura ambiente, o se puede facilitar el calentamiento para conseguir del peso de aplicación y las propiedades de flujo deseadas.

15 Una segunda capa de material de embalaje flexible 105 se desenrolla y se aplica a la capa de revestimiento adhesivo 104 usando los rodillos de presión 106 para formar un laminado de 2 capas 107. Los rodillos de presión 106 pueden estar elaborados de varios materiales diferentes incluyendo, por ejemplo, caucho, acero y cerámica. La presión del rodillo se puede ajustar para un mejor rendimiento y apariencia. Los rodillos 106 pueden estar a temperatura ambiente o se pueden calentar.

20 Se puede utilizar un segundo rodillo de laminación opcional de aplicación de adhesivo 108 para aplicar un segundo revestimiento de adhesivo 109 para formar un revestimiento adhesivo 110 sobre el laminado 107. La tercera capa opcional de material de embalaje flexible 111 se desenrolla y se aplica al revestimiento adhesivo 110 utilizando el segundo conjunto opcional de rodillos de presión de laminación 112 para formar un laminado de 3 capas 113.

25 La unidad de generación de haces de electrones o unidad de lámpara UV 114 aplica a continuación electrones acelerados o radiación UV al laminado 113 para curar al menos uno de los revestimientos adhesivos 104 y/o 110. Si se utiliza radiación UV, la capa o las capas de materiales de embalaje flexibles deben permitir al menos la transmisión parcial de la luz UV para curar el adhesivo o los adhesivos. Se pueden utilizar materiales opacos o impresos con EB ya que los electrones acelerados pueden penetrar a través de capas de materiales de embalaje opacos. El potencial de aceleración EB debe ser al menos lo suficientemente alto para penetrar las capas de los materiales de embalaje para curar los adhesivos. El equipo debe ser protegido para evitar la exposición de los trabajadores a la luz UV o a rayos-x secundarios que están asociados con la generación de EB. Se pueden enfriar un rodillo de repuesto o una trampa de haces 116 opcionales para controlar el exceso de calor del procedimiento de curado.

35 Las unidades de generación de haces de electrones comerciales están disponibles de múltiples proveedores, incluyendo Energy Sciences Inc. (ESI) y Advanced Electron Beams (AEB). La penetración de los electrones en el material de embalaje se determina mediante el potencial de aceleración del haz. En general, un intervalo de potenciales de aproximadamente 60 a 250 KV es apropiado para las laminaciones de embalajes más flexibles. Se prefiere un intervalo de aproximadamente 70 a 170 kV. La energía total del haz de electrones (dosis) aplicada al material se mide en unidades de Mrad. Un intervalo de dosificaciones de alrededor de 0,5 a 6,0 Mrad es apropiado para el curado de los adhesivos de la presente invención. Se prefiere un intervalo de dosificación de aproximadamente 1,0 a 4,0 Mrad.

45 El laminado curado 117 se puede reenviar a un procesamiento de banda de post-curado opcional, que por lo general incluye el ribeteado, ranurado, y/o unión en láminas. El laminado curado 117 se puede rebobinar para formar un rollo 119 para banda laminada de material de embalaje.

50 Preferiblemente, los dos adhesivos 104 y 110 son adhesivos curables mediante radiación de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, uno de los adhesivos pueden ser no curable mediante radiación, si se desea. En laminados de múltiples capas, al menos una capa adhesiva debe comprender un adhesivo curable mediante radiación de acuerdo con la presente invención. Los adhesivos curables mediante radiación se deben aplicar antes de la unidad de curado 114. Los adhesivos no curables mediante radiación se pueden aplicar antes o después de la unidad de curado 114. Éste es un dibujo simplificado que tiene fines ilustrativos. Otros accesorios de tratamiento, limpieza, manipulación y revestimiento de la banda son típicamente parte o el procedimiento.

El curado EB o UV inmediato permite el procesamiento en línea rápido. Por el contrario, con otros tipos de adhesivos de laminación, es difícil el procesamiento en línea ya que el adhesivo no se puede curar adecuadamente en un corto período de tiempo.

60 El material de embalaje flexible laminado mejorado se puede utilizar para contener bebidas, productos farmacéuticos, dispositivos médicos y dentales, y productos alimentarios. Los ejemplos preferidos son el embalaje de alimentos, mezclas de alimentos secos, embalaje de carne, embalaje de queso, y recipientes de bebidas aromatizadas. También puede ser deseable usar el embalaje flexible laminado mejorado para la industria no

alimentaria o embalaje de consumo. Aunque el sabor o la migración pueden no ser una preocupación para aplicaciones no alimentarias, se pueden desear la unión inmediata y la resistencia a la deslaminación conseguida con estos nuevos adhesivos de laminación curables mediante radiación. Los ejemplos de las aplicaciones industriales y no alimentarias de consumo incluyen en embalaje de toallitas secas y húmedas.

Los embalajes se pueden formar utilizando cualquier procedimiento convencional. La Fig. 5 ilustra una vista en sección transversal de un material de embalaje 120 contenido dentro del material de embalaje flexible 122. Los bordes 124 de la material de embalaje flexible 122 se pueden sellar usando cualquier método de sellado convencional, tal como sellado térmico o sellado en frío utilizando adhesivos, según se desee.

Etiqueta laminada y recipiente de poliolefina que tiene etiqueta laminada

Como se muestra en la Fig. 6, la etiqueta laminada 1 incluye una capa de polímero protectora sustancialmente transparente o translúcida 2, que está unida a un frontal 6 utilizando la composición adhesiva curable mediante radiación descrita en la presente memoria 4. Una capa adhesiva sensible a la presión opcional 8 se muestra en la parte posterior del frontal 6 en oposición a la capa de polímero protectora 2. La etiqueta laminada también puede incluir otras capas según se desee y utilizadas comúnmente en la técnica, tal como un protector antiadherente 9. El protector antiadherente 9 se debe quitar de la etiqueta 1 antes de su aplicación. El frontal puede incluir material impreso formado mediante métodos bien conocidos. La Fig. 7 ilustra la etiqueta laminada 1 unida a un recipiente de poliolefina 10 mediante el adhesivo sensible a la presión 8.

Se ha encontrado que los monómeros curables mediante radiación por lo general se adsorben en el frontal 6 cuando se aplican sobre el mismo. El frontal 6 dificulta o impide el curado de los monómeros adsorbidos en el mismo y, por tanto, los monómeros adsorbidos no se unen en la etiqueta laminada formada. Con el tiempo, estos monómeros no unidos pueden migrar a través del frontal 6 y el adhesivo sensible a la presión 8 para llegar al recipiente de poliolefina 10. También se ha encontrado que los monómeros migran de manera no deseable a través del recipiente de poliolefina 10 y contaminan su contenido. Los monómeros pueden causar un olor y/o sabor indeseable del contenido del recipiente.

La composición adhesiva curable mediante radiación de acuerdo con la presente invención se formula a partir de monómeros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos con baja migración. Se ha encontrado que los monómeros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos migran a través de los recipientes de poliolefina en cantidades significativamente menos que los monómeros utilizados convencionalmente en las etiquetas laminadas convencionales.

También se ha encontrado que los monómeros de ácidos carboxílicos cicloalifáticos utilizados en la presente invención proporcionan la combinación inesperada que proporciona una adherencia suficiente a las capas de baja energía superficial cuando se curan adecuadamente, tales como películas protectoras de poliolefina, para evitar la deslaminación y evitan sustancialmente la migración a través de las paredes de recipiente de poliolefina 10 cuando está en forma libre de monómero no curado. La capa polimérica protectora sustancialmente transparente 2 se puede formar a partir de cualquier material polimérico adecuado. Los ejemplos de los materiales poliméricos adecuados incluyen poliolefinas, poliésteres y poliestirenos. Preferiblemente, la capa polimérica protectora se forma a partir de una poliolefina. Los ejemplos de las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, homopolímeros o copolímeros de etileno, butileno, propileno, hexeno, octeno, etc. Las poliolefinas preferidas incluyen el polipropileno y polietileno, tal como polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), poliisobutileno (PIB). Se prefiere especialmente el polipropileno. Se pueden usar formas orientadas de polipropileno según se desee, tales como polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) o orientado (OPP). Cuando se utiliza la luz ultravioleta (UV) para curar la composición adhesiva curable mediante radiación, se debe seleccionar un material polimérico que no impida o inhiba sustancialmente el curado del adhesivo curable mediante radiación mediante la absorción o la protección de la luz UV. Sin embargo, cuando se utiliza el curado por haces de electrones, el material polimérico seleccionado puede ser sustancialmente más opaco que cuando es curado mediante UV. La capa polimérica protectora 2 tiene por lo general de aproximadamente 5,08 μm a aproximadamente 50,8 μm de espesor, preferiblemente de aproximadamente 10,16 a aproximadamente 38,1 μm .

Los frontales son bien conocidos en la técnica de las etiquetas. El frontal contiene usualmente material impreso en forma de tinta y/o a partir de técnicas de electrofotográficas. Cualquier frontal adecuado se puede utilizar en la presente invención. Si bien el papel kraft blanqueado es el material para frontales utilizado más a menudo para las etiquetas, el frontal se puede formar a partir de materiales poliméricos sintéticos, tales como poliolefinas, poliésteres y poli(cloruros de vinilo), si se desea. El lote frontal también se puede formar a partir de combinaciones de fibras sintéticas y vegetales, en formas tejidas o no tejidas. La presente invención es especialmente útil para los frontales que son capaces de adsorber monómeros curables mediante radiación, tales como materiales fibrosos formados a partir de fibras sintéticas y/o vegetales, o películas poliméricas porosas. Los frontales adecuados se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.284.688 y 5.830.571, que se incorporan a la presente memoria como referencia.

Una vez que el material impreso se forma en el frontal, la capa polimérica protectora y la composición adhesiva curable mediante radiación se pueden aplicar al frontal usando técnicas bien conocidas. Un método preferido incluye el uso de una prensa de impresión flexográfica para imprimir el frontal y aplicar el adhesivo curable mediante radiación en línea. La composición adhesiva curable mediante radiación se puede curar mediante métodos bien conocidos, tales como mediante luz UV de lámparas de mercurio de presión media o lámparas fluorescentes de baja intensidad directamente a través de la capa polimérica protectora. Alternativamente, se puede usar la radiación de haces de electrones para curar la composición adhesiva curable mediante radiación. La etiqueta laminada se puede formar usando los métodos de curado mediante UV descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.262.216 y 5.284.688, si se desea.

Los adhesivos sensibles a la presión son ahora bien conocidos en la técnica de las etiquetas. Se pueden utilizar cualquier adhesivo sensible a la presión adecuado sobre las etiquetas laminadas según la presente invención. Las Patentes de los Estados Unidos Núms. 5.202.361, 5.262.216, 5.284.688, 5.385.772, y 5.874.143, describen ejemplos de adhesivos sensibles a la presión adecuados que se pueden utilizar en la etiqueta laminada. El adhesivo sensible a la presión se puede aplicar a la etiqueta laminada usando técnicas bien conocidas, como se muestra en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.861.201.

Los ejemplos de los recipientes de poliolefina adecuados incluyen, pero no se limitan a, recipientes de bebidas o agua, recipientes farmacéuticos, y recipientes de alimentos. Las bolsas intravenosas, las envolturas de poliolefina, y las botellas son también ejemplos de recipientes de poliolefina adecuados. El recipiente de poliolefina puede formarse a partir de cualquiera de los materiales de poliolefina descritos en la presente memoria.

Cajas de cartón plegables laminadas

Las cajas plegables laminadas son bien conocidas. Las cajas de cartón se basan típicamente en materiales de papel/cartón. Las cajas de cartón se utilizan habitualmente para embalar una variedad de productos no alimentarios, alimentarios, farmacéuticos, de consumo, e industriales. La caja de cartón plegable puede ser el embalaje primario para el producto o puede incluir varios embalajes secundarios tales como recipientes de plástico o de vidrio, bolsas, etc. En las cajas de cartón se pueden laminar varios tipos de películas poliméricas. Estas pueden incluir esencialmente la totalidad de las películas comentadas en la discusión de los embalajes flexibles anterior. Las hojas de metal, tales como papel de aluminio también se pueden laminar en las cajas de cartón. La capa de material laminado puede estar en la superficie interior o la superficie exterior de la caja de cartón. En algunos casos se pueden utilizar múltiples capas de laminado. El objetivo más común de la capa laminada es mejorar la apariencia o mejorar las propiedades de barrera de la caja de cartón. La capa también puede proporcionar otras propiedades funcionales tales como permitir el sellado por calor o mejorar la resistencia mecánica. Los ejemplos incluyen la laminación de película de cajas de cartón para detergente en polvo para proporcionar resistencia a la humedad y la laminación de película metalizada para proporcionar una mejor apariencia para embalar licor, cosméticos, etc. En la mayoría de los casos la caja de cartón también se imprime con los gráficos deseados. Si la capa laminada está en el exterior de la caja de cartón la impresión puede ser en la parte superior del laminado. Las películas que son sustancialmente transparente pueden ser impresas en la superficie interior antes de ser laminada a la caja de cartón. Esto da como resultado una mejor apariencia, así como la protección de los gráficos impresos. El procedimiento de laminación puede ser en línea o con la impresión, o se puede producir en un procedimiento separado antes o después de la impresión. Las cajas de cartón se imprimen generalmente en un procedimiento de alimentación de bobina o de hojas. La laminación se puede aplicar a una banda continua u hoja, sin embargo, generalmente se prefiere la laminación de una banda continua.

Se utilizan muchos métodos para adherir la capa laminada a la caja de cartón, incluyendo extrusión y laminación adhesiva. Las ventajas de los adhesivos curables radiación mencionados anteriormente también se aplican a las aplicaciones de cajas de cartón plegables. En particular, las características de unión instantánea permiten el procesamiento inmediato, tal como la impresión en línea, el troquelado, el encolado, etc. Los adhesivos curables mediante radiación también ofrecen un ahorro de energía en comparación con la energía necesaria para hacer funcionar un secador térmico utilizado con agua convencional o adhesivos a base de solventes. El equipo UV y EB también es mucho más pequeño que los grandes secadores térmicos a menudo utilizados para laminar materiales de cartón plegable. Esto mejora la capacidad de integrar la impresión en línea o el procesamiento de la caja de cartón.

Las ventajas del uso de los adhesivos curables mediante radiación que contienen monómeros funcionales de ácidos carboxílicos cicloalifáticos de la presente invención incluyen mejor rendimiento de la unión, resistencia del producto, bajo olor y baja migración.

Como se discutió anteriormente, cuando los adhesivos UV se utilizan para laminar la caja de cartón de la capa de laminado debe ser sustancialmente transparente para permitir la penetración de la luz UV. Los adhesivos EB se pueden curar a través de capas laminadas transparentes o capas opacas que incluyen películas impresas, de relleno, y metalizadas.

Otras aplicaciones del adhesivo de laminación

Si bien se espera que las aplicaciones principales para adhesivos de laminación curables mediante radiación que contienen monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático sean para embalaje y etiquetas como se comentó anteriormente, se cree que estas composiciones adhesivas también serán útiles en una amplia variedad de otras aplicaciones de unión y laminación debido a sus propiedades superiores. Estas otras aplicaciones incluyen, pero no se limitan a: 1) tarjetas laminadas para la identificación, afiliación, y usos promocionales, 2) medios de almacenamiento de datos ópticos y magnéticos laminados, 3) aplicaciones de visualización de gráficos y electrónicas laminadas, 4) materiales laminados decorativos para la construcción de muebles y 5) materiales decorativos y estructurales para aplicaciones de edificación y construcción.

Ejemplos

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos no limitantes. La migración de los monómeros funcionales de ácido carboxílico de la composición adhesiva curable mediante radiación ha sido sometida a ensayo utilizando normas de la industria alimentaria y los resultados se proporcionan en las anteriores Patentes de los Estados Unidos Núms. 6.720.050 y 6.472.056 de los autores de la presente invención. Los resultados de los ensayos demuestran claramente que los monómeros funcionales de ácido carboxílico migran a través de capas de un material de embalaje flexible laminado en un grado significativamente menor que los monómeros utilizados en los adhesivos curables mediante radiación convencionales. Por lo tanto, la composición adhesiva curable mediante radiación mejorada es capaz de proporcionar una capa adherente que reduce sustancialmente el riesgo de migración de los monómeros sin curar a través de las capas del embalaje flexible y contaminación del contenido de un producto embalado con el monómero no curado.

Los siguientes resultados del ensayo demuestran que los presentes adhesivos curables mediante radiación que contienen monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático exhiben una reducción de la irritación de la piel, y cuando se curan adecuadamente exhiben inesperadamente una mejor adhesión y resistencia a la deslaminación, especialmente cuando están presentes líquidos, así como reducen significativamente la migración.

Ejemplo 1

Se aplicó con rodillo como revestimiento MAHP a una velocidad de aproximadamente 0,59 kg/278,71 m² sobre una banda de 50,8 µm de espesor de película de embalaje de baja densidad lineal (LLDPE). Una segunda banda de película de embalaje de 12,192 µm (PET) (nombre comercial, DuPont Melinex 813) se apretó hacia la capa líquida de MAHP. La banda en movimiento se irradió a través de la película de poliéster con un haz de electrones producido por un acelerador comercial que funcionaba a 110 kV con una dosis aplicada de aproximadamente 3,0 Mrad. El MAHP se polimerizó inmediatamente para unir el poliéster y la película de LLDPE. La resistencia de la unión de la estructura laminada resultante se sometió a ensayo mediante un método para determinar la resistencia al desprendimiento (método de palado en T). La prueba dio como resultado el desgarro inmediato de la película de PET a una fuerza máxima de 297 gramos/2,54 cm. La prueba se repitió después de remojar el laminado durante la noche entre las capas de toallas de papel saturadas de agua. Se logró de nuevo el desgarro inmediato de la película con una fuerza máxima de 490 g/2,54 cm.

Ejemplo 2

El método del Ejemplo 1 se repitió utilizando papel de aluminio de 25,4 µm de espesor en lugar de la película de LLDPE. El ensayo de pelado en T dio como resultado el desgarro de la película de la película de PET con una fuerza máxima de 326 g/2,54 cm. El ensayo se repitió después de sumergir el laminado durante 4 horas en agua. El la resistencia al desprendimiento media fue de 213 g/2,54 cm con una fuerza máxima de 328 g/2,54 cm.

Ejemplo 3

El método del Ejemplo 1 se repitió utilizando una película de 17,78 µm de espesor de polipropileno orientado (OPP) (nombre comercial de Mobil SPW) en lugar de la película de PET. El laminado produjo el desgarro inmediato de la OPP al tratar de deslaminar las dos películas.

Ejemplo 4

Los métodos y materiales de los Ejemplos 1, 2, y 3 se repitieron excepto que se utilizó MAMHP en lugar de la MAHP para unir las películas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación. Resultó sorprendente e inesperado observar que la resistencia de la unión del laminado de PET aumentó de hecho en mojado.

ES 2 411 662 T3

Tabla 1

Laminado	PET/LLDPE	Lámina PET/Al	oPP/LLDPE
Unión en Seco Media (g/2,54 cm)	225	160	Rasgada
Unión en Seco Pico	272	225	No Sometida a Ensayo
Unión en Mojado Media	Rasgada	Rasgada	No Sometida a Ensayo
Unión en Mojado Pico	540	358	No Sometida a Ensayo

Ejemplo 5

- 5 Se preparó un adhesivo de laminación curable mediante EB formulado y se sometió a ensayo de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente Fórmula (por ciento en peso)	
MAHP	59,8
MAES	30,0
Oligómero de Acrilato de Uretano (Sartomer CN973)	8,5
Monoetiléter acrilato de dietilenglicol (Sartomer SR256)	1,5
Tensioactivo fluorado (Ciba, Lodyne s107b)	0,2
Resistencia al desprendimiento del laminado (g/2,54 cm)	
Desprendimiento en seco de PET/LLDPE	Desgarro, pico 444
Resistencia al desprendimiento en mojado de PET/LLDPE	Desgarro, pico 307
Desprendimiento en seco de la lámina de PET/Al	Desgarro, pico 405
Desprendimiento en mojado de la lámina de PET/Al	promedio 190, pico 296

10 Ejemplo 6

El adhesivo del Ejemplo 5 se utilizó para laminar oPP de 17,78 μm a LLDPE de 50,8 μm utilizando el método descrito en el Ejemplo 1. La estructura laminada resultante se colocó en una celda de extracción de una sola cara. El lado oPP del laminado se extrajo durante 10 días a 40°C con 10 mililitros de etanol del 95% para cada centímetro cuadrado de área de superficie del laminado. El análisis de la disolución de etanol resultante mostró una concentración MAHP de menos de 25 ppb.

Ejemplo 7

- 20 Se prepararon formulaciones de adhesivo de laminación curables mediante UV utilizando un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático (MAHP) como se muestra en la Tabla 3. Para la comparación, los adhesivos se aplicaron en paralelo con un adhesivo basado en un monómero funcional de ácido carboxílico alifático lineal (MAES). Los adhesivos se aplicaron con un equipo de prueba flexográfico de 360 líneas/2,54 cm. Se utilizó una película de oPP 19,5 μm (Mobil BPN). También se probaron laminaciones a papel/cartón revestido con arcilla. Los laminados se curaron con una lámpara de arco de mercurio de presión media de 300 w/min montada en un transportador de velocidad variable. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los resultados muestran una unión mejorada utilizando las formulaciones que contienen el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático.

Tabla 3

	A	B	C	D	E	Control
MAHP (%)	97	56,9	82	87	47	
Fotoiniciador (Darocur 2959)	3	3	3	3	3	
Bencil dimetil cetil						2
MAES		40			50	97,9

ES 2 411 662 T3

	A	B	C	D	E	Control
FC4430		0,1				
Acrilato de nonilfenol etoxilado (Sartomer SR504)			15			
Monometil éter acrilato de dietilenglicol (Sartomer SR256)				10		
Silicona acrilatada						0,05
Abrillantador óptico						0,05
Resistencia al Desprendimiento Control (g/2,54 cm)						
oPP/oPP (0,508 m/seg)	373/136	259/67	191/142	164/114	182/131	
oPP/oPP (1,016 m/seg)	329/84	125/78,	128/101	115/78,	128/52	
cinta de oPP/papel-cartón (0,508 m/seg) revestida	362cs/desgarro	410t/308	308cs/356	404/290	657cs/471	
cinta de oPP/papel-cartón (1,016 m/seg) revestida	333cs/382	749t/319	280cs/375	315/286	786cs/321	
t = desprendimiento de la película cs = división de la arcilla						

Ejemplo 8:

- 5 Se preparó una serie de adhesivos para laminación curables mediante haces de electrones. Los adhesivos proporcionaron excelentes uniones para destruir la película a una variedad de sustratos de embalaje flexibles. La resistencia máxima al desgarro estaba relacionada con las propiedades mecánicas dinámicas de los adhesivos curados. Se identificaron combinaciones de adhesivos y sustratos, lo que produjo una excelente resistencia al agua y al producto alimenticio.
- 10 Experimentación: Las propiedades mecánicas dinámicas (DMA) de los adhesivos se determinaron usando muestras adhesivas enriquecidas con 1,0% de un fotoiniciador (Lucirin TPO). Las muestras fueron curadas mediante UV isotérmicamente a temperatura ambiente con una frecuencia constante de 5 Hz usando un reómetro Reologica Instruments Stresstech HR equipado con una ventana de cuarzo y la fuente de luz UV. Las muestras curadas se transfirieron a continuación a un Reologica Instruments Stresstech DMA y caracterizaron en como una función de la
- 15 temperatura de 120 a -10°C.

Los siguientes sustratos se utilizaron para la laminación mediante EB:

- Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) - Pliant Max 200-1, 50 micras (2,0 mils)
- Poliéster sometido a tratamiento de corona (PET) - DuPont LBT, 12 micras (0,48 mils)
- Poliéster sometido a tratamiento químico- DuPont Melinex 813, 12 micras (0,48 mils)
- Polipropileno orientado (oPP) - Exxon Mobil LBW, 19 micras (0,75 mils)
- Polipropileno metalizado - Exxon Mobil MET, 18 micras (0,70 mils)
- Papel de aluminio, 25 micras (1,0 mils)

25 Los adhesivos se aplicaron a la banda base a temperatura ambiente con una revestidora de huecograbado offset. El peso aplicado de adhesivos fue de $2,1 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$ ($1,3 \pm 0,2 \text{ libras/3000 piés}^2$). La banda superior se apretó al adhesivo húmedo seguido de curado mediante EB a 3,0 Mrad a 110 kV utilizando una Energy Sciences Electrocare Unit. El oPP metalizado se sometió a tratamiento de corona en la superficie metalizada en línea antes de la

30 aplicación del adhesivo. Todas las demás películas fueron tratadas previamente por el fabricante y se usaron sin tratamiento adicional.

35 Las propiedades de unión para destruir la película se confirmaron mediante ensayos manuales inmediatamente después de curado mediante EB. Las fuerzas de adherencia se midieron utilizando secciones de 2,54 cm (1,0 pulgadas) de ancho de laminados en la dirección de la máquina usando un aparato para medir la tracción (ATS Tensile Tester) en una configuración de 90 grados a 25,4 cm por minuto (pelado en T). Las fuerzas de unión en mojado se midieron empapando tiras de 2,54 cm de ancho entre las capas saturadas de agua de toallas de papel

durante la noche a temperatura ambiente. Las fuerzas de adherencia se midieron inmediatamente después de la retirada de las tiras de las toallas de papel saturadas.

La resistencia al producto alimentario se determinó mediante la formación de laminados basados LLDPE en bolsas selladas al calor que contienen los materiales de ensayo. Se utilizó Sunny Delight™ para someter a ensayo la resistencia a los alimentos acuosos ácidos. Se utilizó una disolución de jarabe de maíz al 50% en agua para someter a ensayo la resistencia a los alimentos acuosos dulces. Se utilizó aceite de maíz para someter a ensayo la resistencia a los alimentos grasos. Las bolsas se inspeccionaron después de dos semanas a temperatura ambiente y en condiciones de refrigeración. Se cortaron secciones de las bolsas en tiras de 2,54 cm de ancho para someter a ensayo el laminado como se ha descrito anteriormente.

Propiedades del adhesivo: Se utilizó una serie de cuatro adhesivos curables mediante EB en este estudio. Las composiciones de los adhesivos se variaron para incluir una gama de propiedades hidrófobas y mecánicas dinámicas (DMA) (Tabla 4). A pesar de que estos adhesivos fueron diseñados para el curado mediante EB, fue deseable utilizar métodos de curado UV para caracterizar las propiedades DMA. Los adhesivos se curaron entre las placas del reómetro mientras se controlaba la viscosidad.

Tabla 4. Propiedades del adhesivo Curable mediante EB

	F	T	H	I
MAES	75	65	55	45
MAHP	25	35	45	55
Viscosidad (cps @ 25°C)	355	473	593	852
Carácter hidrófobo relativo	1	2	3	4
Curado T _g (°C)	21,5	22,4	27,6	29,2

Después de curado mediante UV, las propiedades mecánicas dinámicas (DMA) de los adhesivos se caracterizaron como una función de la temperatura. Un gráfico de la DMA representativa para el adhesivo G curado se muestra en la Fig. 8. La temperatura de transición vítrea (T_g) de los adhesivos curados se puede determinar a partir de la razón (tan delta) del módulo de pérdida (G'') con respecto al de almacenamiento (G'). La curva tan delta para los cuatro adhesivos se muestra en la figura. 9. Los valores de los picos (T_g) tomados a partir de los datos se muestran en la Tabla 4.

Propiedades de Unión: Las fuerzas de unión tanto en condiciones secas como en mojado se muestran en las Figuras 10A a 10E para las diversas combinaciones de sustrato. Todos los sustratos con las cuatro combinaciones adhesivas proporcionaron uniones que destruían la película cuando se sometieron a ensayo en condiciones en seco, lo que significa la unión adhesiva fue más fuerte que las películas. Se ha informado de que es generalmente deseable tener temperaturas de transición vítrea adhesivas próximas a la temperatura de uso del adhesivo con el fin de maximizar la resistencia de la unión. Los presentes ejemplos que tienen una T_g en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C demuestran que la resistencia de la unión se maximiza cuando la T_g se encuentra cerca del intervalo de funcionamiento. Sin embargo, estos ejemplos también muestran sorprendentemente un aumento de resistencia de la unión más allá de la temperatura T_g como se describió anteriormente en referencia al módulo meseta que se muestran en la Fig. 8.

El mayor nivel de adherencia que se alcanzó al destruir película parecía ser dependiente del adhesivo que se utilizó. La relación entre la fuerza de unión máxima y la T_g fue diferente para las diferentes combinaciones de película. El PET tratado químicamente/LLDPE (Fig. 10B) tenía la fuerza de unión máxima con los adhesivos de T_g intermedia. La fuerza de unión de oPP/LLDPE en la película desgarrada (Fig. 10D) disminuyó a medida que la T_g del adhesivo aumentaba. Los laminados de oPP/ oPP metalizado parecían tener las uniones más fuertes con los adhesivos de T_g más baja y más alta. También hubo un contraste inesperado en la fuerza de unión en seco máxima de las películas de PET tratadas químicamente y no tratadas químicamente laminadas a LLDPE (comparar las fuerzas de unión en seco en las figuras 10B y 10C).

Después de empapar en agua, los laminados podrían ser desprendidos sin desgarrar las películas. En muchos casos, permanecieron después del remojo en agua fuerzas de unión aceptables en exceso de 150 g/2,54 cm. Las fuerzas de unión en mojado aumentaron por la serie de adhesivos con un contenido creciente de monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático (MAHP). Hubo un gran contraste en la resistencia de la unión en mojado del PET tratado químicamente y no tratado químicamente (comparar las resistencias de unión en mojado en las figuras 10B y 10C).

Resistencia a los Productos Alimentarios: Las bolsas de ensayo se inspeccionaron para determinar la deslaminación durante el envejecimiento. La única bolsa de ensayo que mostró signos de deslaminación (perforación) fue el

laminado de PET/G/LLDPE sometido a tratamiento de corona con la sustancia de ensayo dulce acuosa envejecida a temperatura ambiente. No se observó deslaminación en ninguno de los otros laminados.

5 Las fuerzas de unión de las bolsas envejecidas a temperatura ambiente se muestran en las Figs. 11A a 11C. Todas las bolsas exhibieron desgarro de la película después del ensayo de desprendimiento, lo que demuestra que el adhesivo era más fuerte que las películas. Esta fue una combinación de desgarros en cinta y rectos. Los resultados mostrados son valores de desprendimiento medios antes de que comenzara la rotura de la cinta. En el caso de los desgarros rectos, se registró el valor máximo después del desgarro.

10 Los resultados muestran una excelente resistencia al producto alimentario con manteniendo muchos de los laminados más de 400 g/2,54 cm. No existe una relación clara entre el adhesivo que se utilizó y la resistencia al producto alimentario. La tendencia más evidente fue la diferencia entre los laminados de PET sometidos a tratamiento químico y sometidos a tratamiento de corona (comparar las Figs. 11A y 11B). Las bolsas con materiales de ensayo ácidos y dulces acuosos mostraron fuerzas de unión sustancialmente mayores con el PET sometido a tratamiento químico. Esto es consecuente con los ensayos de inmersión en agua referidos anteriormente y se muestra en las Figs. 10B y 10C. La magnitud de la fuerza de unión con el PET sometido a tratamiento de corona fue mayor para las pruebas de las bolsas en comparación con las pruebas de inmersión en agua (comparar las Figs. 10C y 10B). Esto se cree que es, sin limitarse a ello, debido a las propiedades de barrera de agua de la película de LLDPE. La diferencia en las fuerzas de unión entre el PET sometido a tratamiento químico y de corona fue relativamente pequeña cuando se utilizó la sustancia de ensayo grasa. Los resultados muestran que estos adhesivos son sorprendentemente adecuados para el embalaje laminado de PET sin utilizar película tratada químicamente.

25 En este ejemplo, se identificaron combinaciones de adhesivo/sustrato, que proporciona excelentes propiedades de adhesión en condiciones secas y húmedas y también en las pruebas con diferentes tipos de productos alimenticios. Este ejemplo muestra claramente las ventajas del uso de composiciones adhesivas de laminación curables mediante radiación que contienen monómeros funcionales de ácido carboxílico cicloalifático para la unión de una amplia variedad de materiales de embalaje.

30 **Ejemplo 9 y Ejemplo Comparativo:**

Se prepararon composiciones adhesivas de laminación curables mediante EB con el fin de comparar el rendimiento de un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático (HEA/semiéster de anhídrido hexahidrotálico, MAHP) con el monómero aromático correspondiente (HEA/ semiéster de anhídrido ftálico, MAEP):

35 Fórmula J: 45% de MAES, 45% de MAHP, 10% de acrilato de laurilo

Fórmula K: 45% de MAES, 45% de MAEP, 10% de acrilato de laurilo

40 Los adhesivos se aplicaron a un sustrato de papel de aluminio y se cubrieron con una película de PET impresa. Los adhesivos fueron curados por EB a 3,0 Mrad mediante irradiación a través de la película de PET. La resistencia al desprendimiento de los laminados sometidos a ensayo en seco y después de 1 hora de remojo en agua se muestran en la Tabla 5. Los resultados muestran claramente una mejora drástica en el rendimiento del monómero cicloalifático en comparación con el monómero aromático correspondiente.

Fórmula	Tinta Unión en Seco (g/2,54 cm)	No Tinta Unión en Seco (g/2,54 cm)	Tinta Unión en Mojado (g/2,54 cm)	No Tinta Unión en mojado (g/2,54 cm)
J	423 (desgarro de la película)	Desgarro de la Película Recto	108	55
K	232	191	19	12

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende al menos 10% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático y de 10 a 90% de uno o más monómeros funcionales de ácido carboxílico no cicloalifático curables mediante radiación, basado en el peso total de la composición.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico sustituido.
- 15 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el anhídrido hexahidroftálico sustituido comprende un anhídrido alquil-hexahidroftálico.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.
- 20 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico no cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido succínico.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende al menos 50% de uno o más monómeros funcionales de ácido carboxílico, curables mediante radiación .
- 25 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición consiste esencialmente en monómeros funcionales de ácido carboxílico curables mediante radiación.
- 30 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de la composición total.
- 35 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de la composición total.
- 40 11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso de al menos un fotoiniciador.
- 45 12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde al menos un fotoiniciador es un polímero o un compuesto polimerizable.
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un aditivo de flujo, un aditivo anti-espumante, un oligómero de (met)acrilato, un monómero de (met)acrilato funcional de ácido no carboxílico, una carga, un pigmento, un colorante, un compuesto titanato, o un material resinoso.
- 50 14. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático es un monómero de (met)acrilato funcional de ácido carboxílico cicloalifático.
- 55 15. Un material laminado que comprende al menos dos capas unidas entre sí por al menos una capa adhesiva de laminación curado mediante radiación, en donde el adhesivo de laminación curado mediante radiación está formado curando mediante radiación una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende al menos 10% de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático y de 10 a 90% de uno o más monómeros funcionales de ácido carboxílico no cicloalifático curables mediante radiación, basado en el peso total de la composición adhesiva.
- 60 16. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende un material de embalaje flexible.
17. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende una etiqueta.
18. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende una caja de cartón plegable.

19. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende una tarjeta.
20. El material laminado de acuerdo con una de las reivindicaciones 5, 16, 17, 18 y 19 en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático es el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico.
- 5 21. El material laminado de acuerdo con una de las reivindicaciones 15, 16, 17, 18 y 19 en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático es el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y un anhídrido hexahidroftálico sustituido.
- 10 22. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 21, en donde el anhídrido hexahidroftálico sustituido comprende anhídrido alquil-hexahidroftálico.
23. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 22, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.
- 15 24. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 23, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico no cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido succínico.
- 20 25. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la composición adhesiva comprende al menos 50% de los monómeros funcionales de ácido carboxílico curables mediante radiación.
26. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la composición adhesiva consiste esencialmente en monómeros funcionales de ácido carboxílico curables mediante radiación.
- 25 27. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en la composición adhesiva en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de la composición adhesiva total.
- 30 28. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en la composición adhesiva en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de la composición adhesiva total.
29. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el adhesivo ha sido curado mediante irradiación con un haz de electrones a través de al menos una de las capas del laminado.
- 35 30. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 29, en donde el haz de electrones tiene un potencial de alrededor de 70 a 300 kV y una dosis absorbida de aproximadamente 1,0 a 6,0 Mrad en la capa adhesiva.
- 40 31. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 30, en donde el haz de electrones tiene un potencial de aproximadamente 90 a 170 kV y una dosis absorbida de aproximadamente 2,0 a 5,0 Mrad en la capa adhesiva.
32. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde al menos una capa del laminado es sustancialmente transparente a la luz UV y el adhesivo se cura mediante radiación UV a través de la capa de UV sustancialmente transparente.
- 45 33. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 32, en donde la fuente de radiación UV es una lámpara que utiliza energía eléctrica que contiene mercurio.
34. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende tres capas unidas entre sí adhesivamente por dos capas de adhesivo, comprendiendo al menos una capa adhesiva dicho adhesivo de laminación curado mediante radiación.
- 50 35. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el material laminado comprende cuatro capas unidas entre sí adhesivamente por tres capas de adhesivo, comprendiendo al menos una capa adhesiva dicho adhesivo de laminación curado mediante radiación.
- 55 36. Un procedimiento para formar un material laminado que comprende:
 aplicar una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende al menos 10% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático y de 10 a 90% de uno o más monómeros funcionales de ácido carboxílico no cicloalifático curables mediante radiación, basado en el peso total de la composición, a al menos una primera capa;
 presionar al menos una segunda capa en contacto con la composición curable mediante radiación formando de ese modo una estructura laminada; y
- 60

aplicar radiación a la estructura laminada para curar la composición curable mediante radiación y unir las capas de laminado.

- 5 37. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el procedimiento se lleva a cabo para proporcionar un material de embalaje flexible.
38. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el procedimiento se lleva a cabo para proporcionar una etiqueta laminada.
- 10 39. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el procedimiento se lleva a cabo para proporcionar una caja de cartón plegable laminada.
40. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el procedimiento se lleva a cabo para proporcionar una tarjeta laminada.
- 15 41. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde se utiliza radiación de haz de electrones para curar la composición curable mediante radiación.
- 20 42. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 41, en donde el haz de electrones tiene un potencial de aproximadamente 70 a 300 kV y una dosis absorbida de aproximadamente 1,0 a 6,0 Mrad en la capa adhesiva.
43. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 41, en donde el haz de electrones tiene un potencial de aproximadamente 90 a 170 kV y una dosis absorbida de aproximadamente 2,0 a 5,0 Mrad en la capa adhesiva.
- 25 44. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde al menos una capa del laminado es sustancialmente transparente a la luz UV y el adhesivo se cura mediante radiación UV a través de la capa de UV sustancialmente transparente.
- 30 45. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 44, en donde la fuente de radiación UV es una lámpara que funciona con electricidad que contiene mercurio.
46. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico.
- 35 47. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico sustituido.
48. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 47, en donde el anhídrido hexahidroftálico-sustituido comprende un anhídrido alquil-hexahidroftálico.
- 40 49. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 48, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.
- 45 50. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico no cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido succínico.
51. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde la composición curable mediante radiación comprende al menos 50% de uno o más monómeros funcionales de ácido carboxílico, curables mediante radiación .
- 50 52. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde la composición curable mediante radiación consiste esencialmente en monómeros funcionales de ácido carboxílico curables mediante radiación y se utiliza radiación de haz de electrones para curar la composición curable mediante radiación.
- 55 53. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% en peso de la composición total.
54. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso de la composición total.
- 60 55. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, que comprende adicionalmente el ajuste de la T_g de la composición curada mediante radiación mediante el ajuste de la cantidad relativa de monómero funcional de ácido carboxílico no cicloalifático y monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático.

56. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 55, en donde la T_g se ajusta dentro de un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C.
57. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 36, que comprende adicionalmente unir adhesivamente al menos otra capa a dicha primera y segunda capas para formar un laminado multicapa.
58. Una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende de 10 a 100% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico sustituido.
59. La composición de acuerdo con la reivindicación 58, en donde el anhídrido hexahidroftálico sustituido comprende un anhídrido alquil-hexahidroftálico.
60. La composición de acuerdo con la reivindicación 59, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.
61. Un material laminado que comprende al menos dos capas unidas entre sí por al menos una capa adhesiva de laminación curada mediante radiación, en donde el adhesivo de laminación curado mediante radiación está formado curando mediante radiación una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende de 10 a 100% de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición, en donde el monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático es el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y un anhídrido hexahidroftálico-sustituido.
62. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 61, en donde el anhídrido hexahidroftálico sustituido comprende anhídrido alquil-hexahidroftálico.
63. El material laminado de acuerdo con la reivindicación 62, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.
64. Un procedimiento para formar un material laminado que comprende:
 aplicar una composición adhesiva de laminación curable mediante radiación que comprende de 10 a 100% en peso de al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático basado en el peso total de la composición, a al menos una primera capa;
 presionar al menos una segunda capa en contacto con la composición curable mediante radiación, formando de ese modo una estructura laminada; y
 aplicar radiación a la estructura laminada para curar la composición curable mediante radiación y unir las capas de laminado, en donde el al menos un monómero funcional de ácido carboxílico cicloalifático comprende el semiéster de acrilato de 2-hidroxietilo y anhídrido hexahidroftálico-sustituido.
65. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 64, en donde el anhídrido hexahidroftálico sustituido comprende un anhídrido alquil-hexahidroftálico.
66. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 65, en donde el anhídrido alquil-hexahidroftálico comprende anhídrido metilhexahidroftálico.

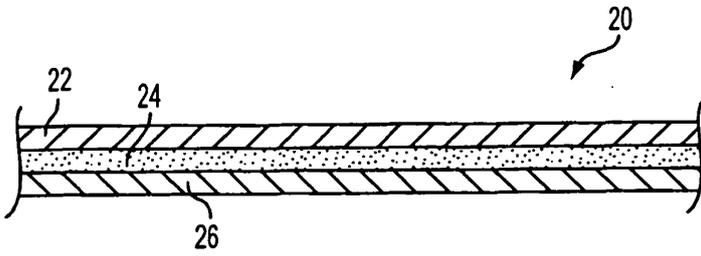


FIG. 1

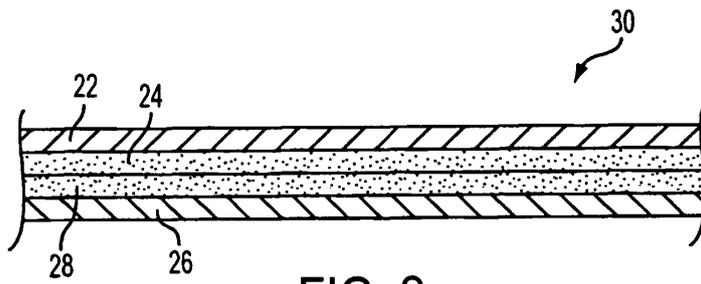


FIG. 2

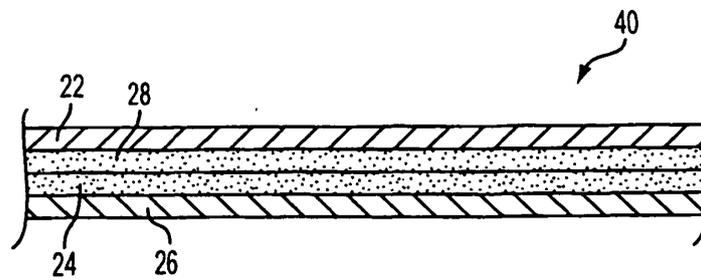


FIG. 3

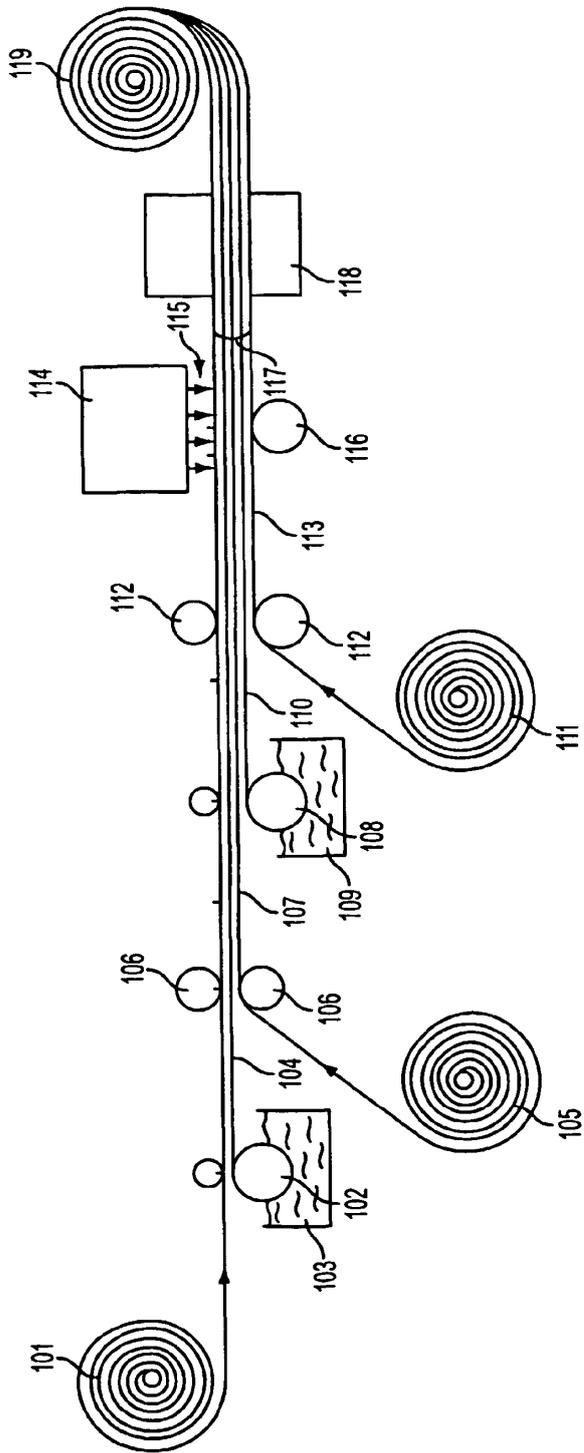


FIG. 4

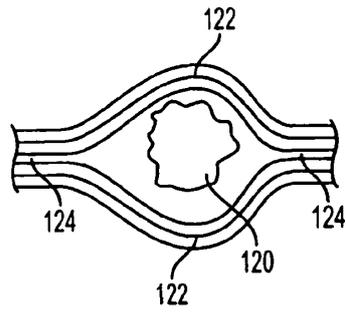


FIG. 5

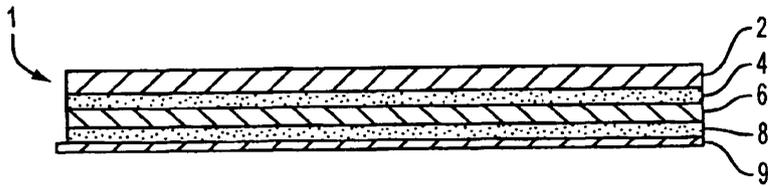


FIG. 6

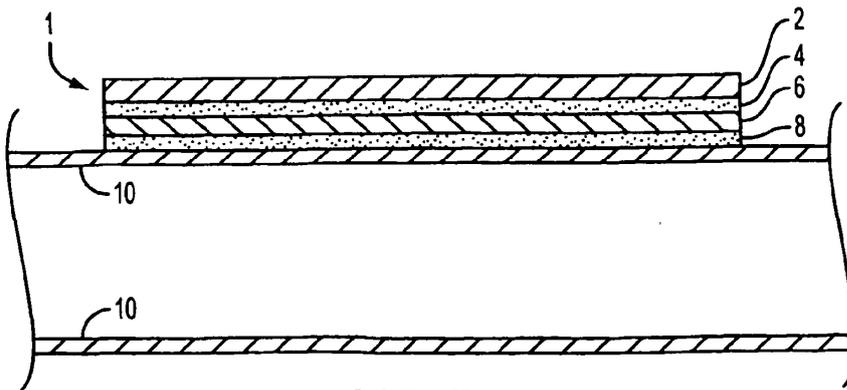


FIG. 7

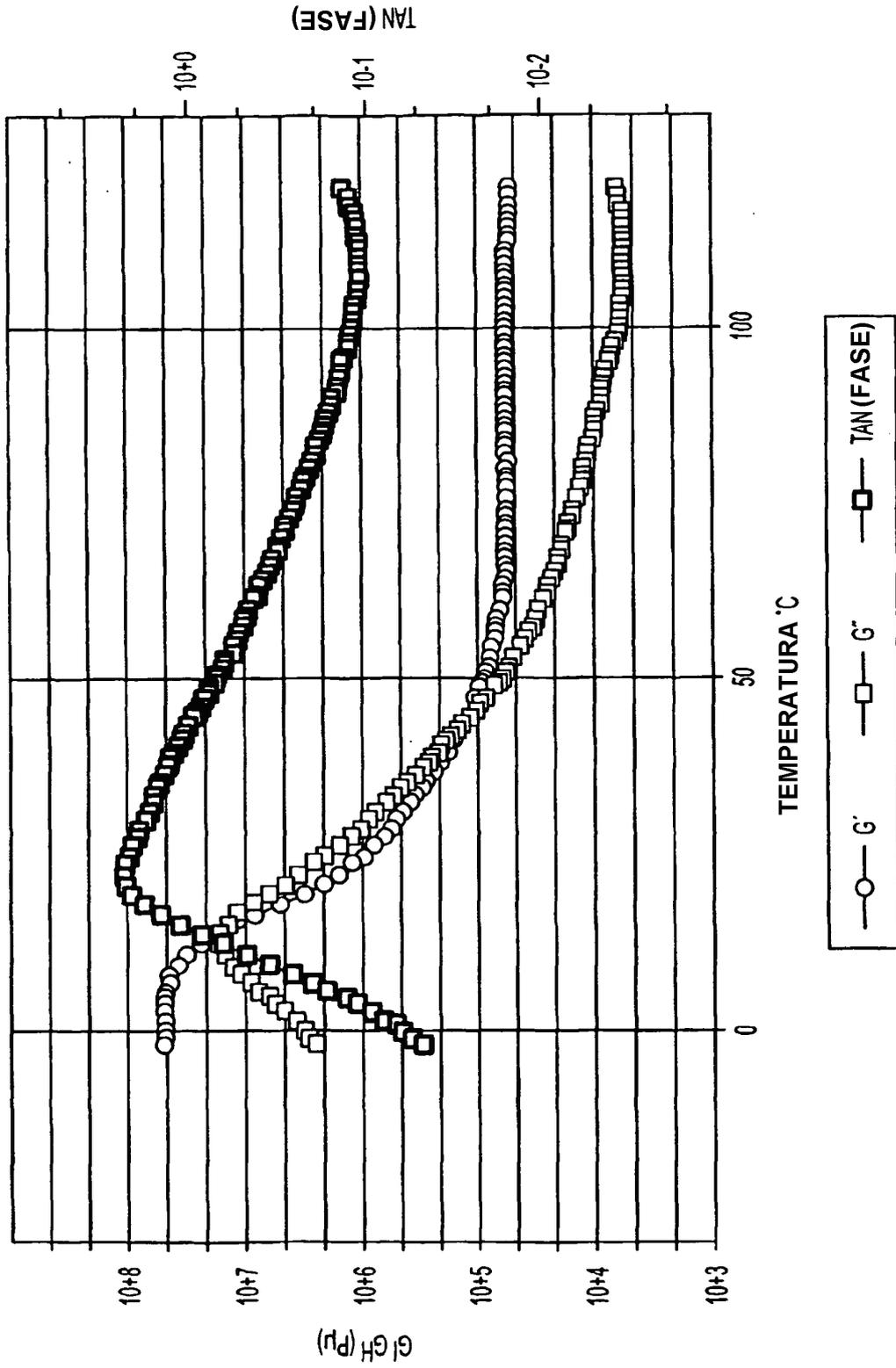


FIG. 8

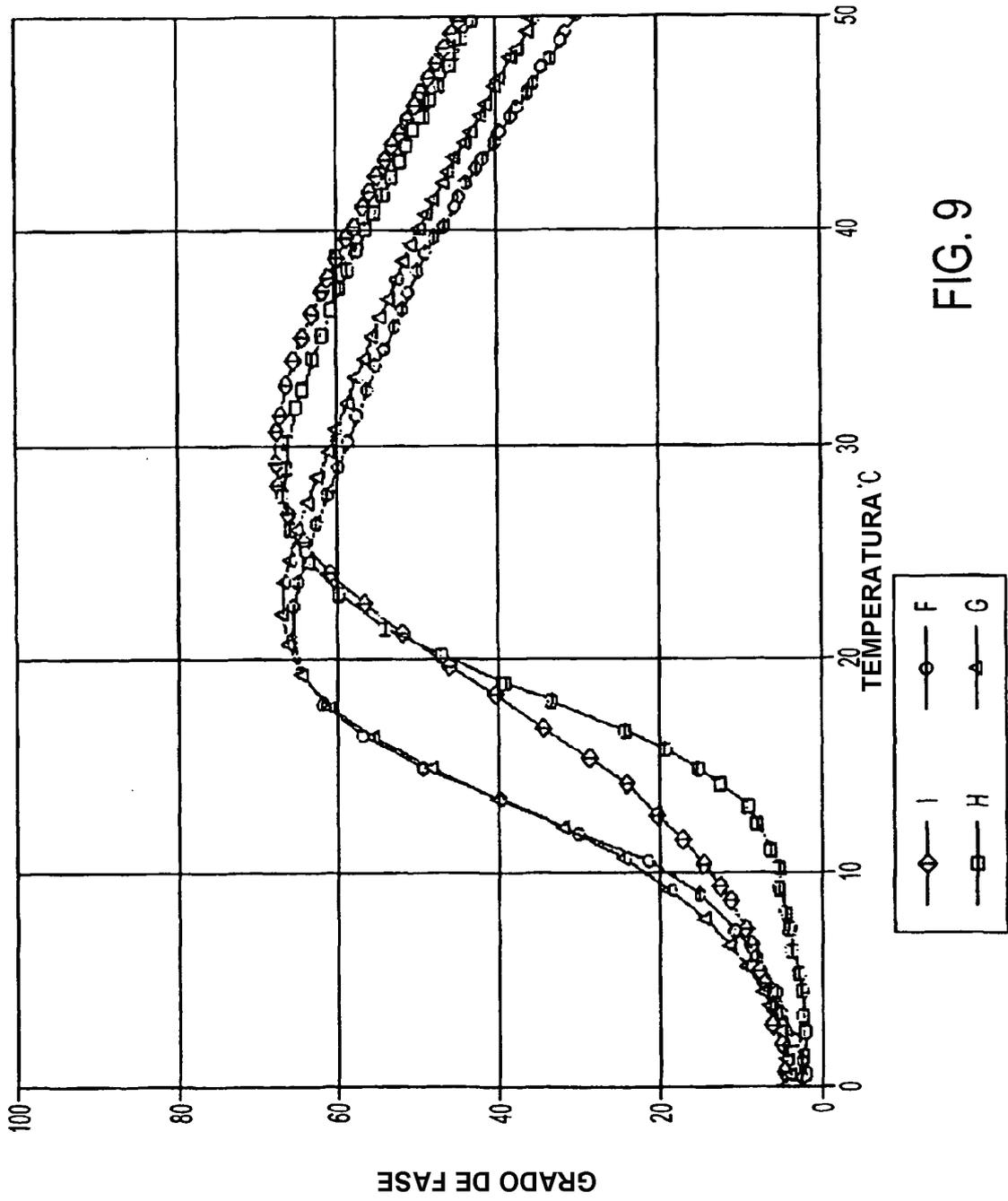


FIG. 9

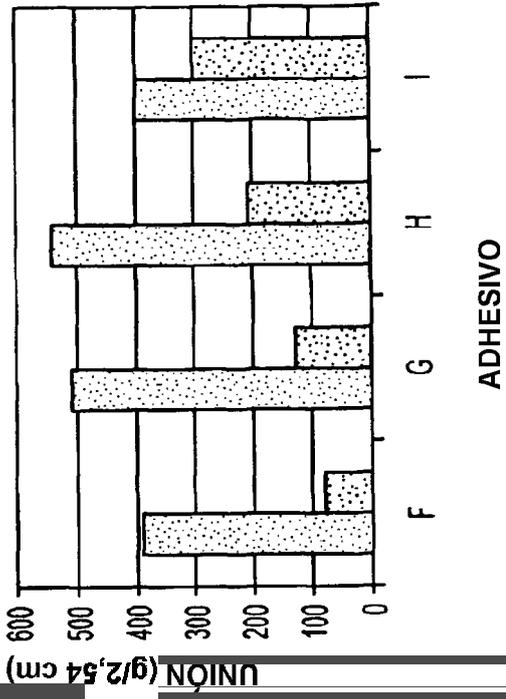


FIG. 10B

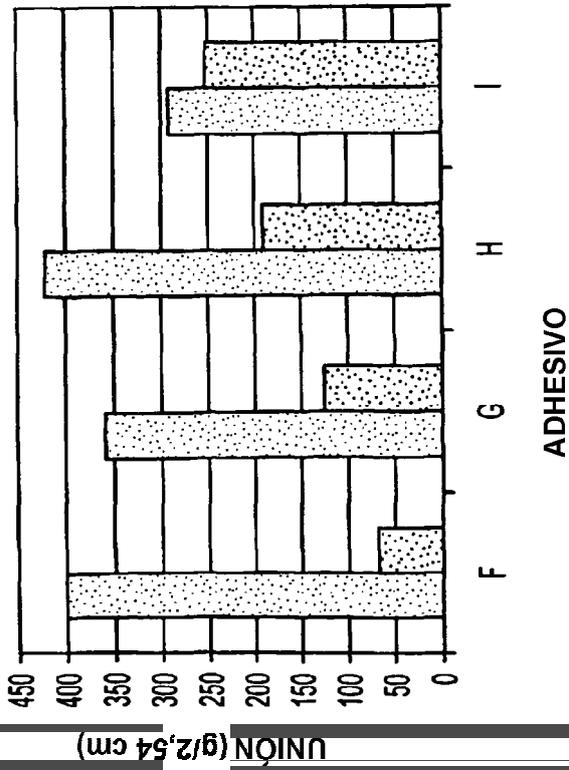


FIG. 10A

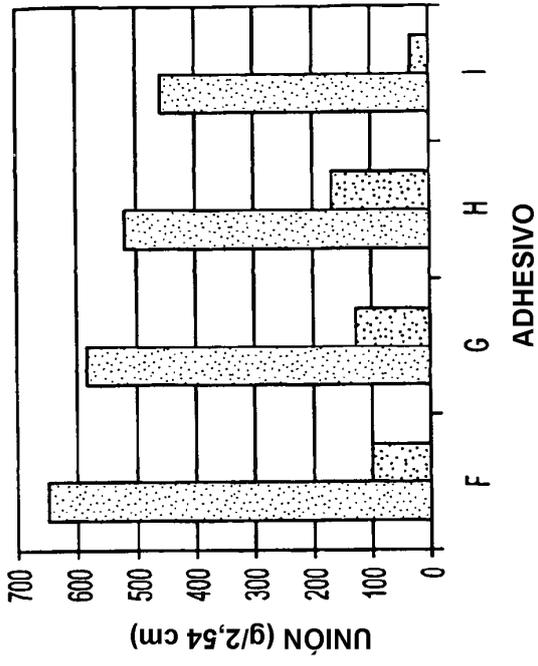


FIG. 10D

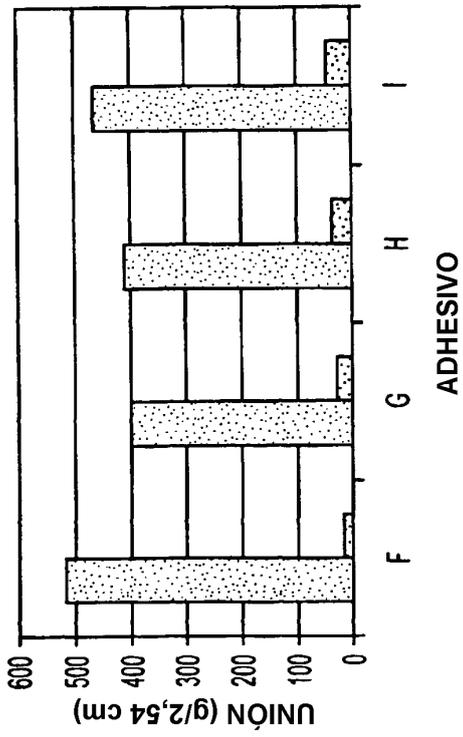


FIG. 10C

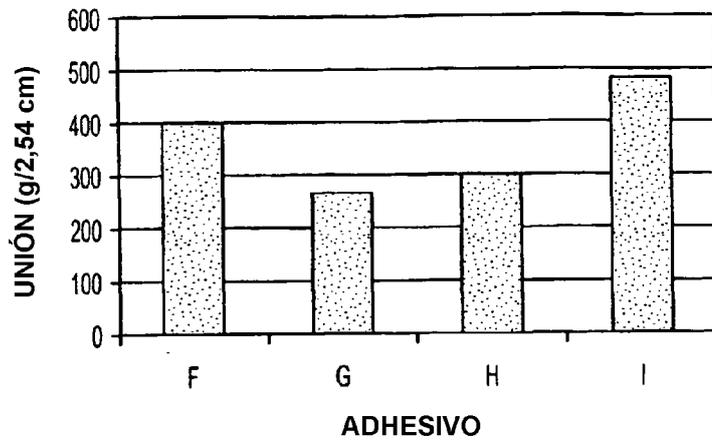


FIG. 10E

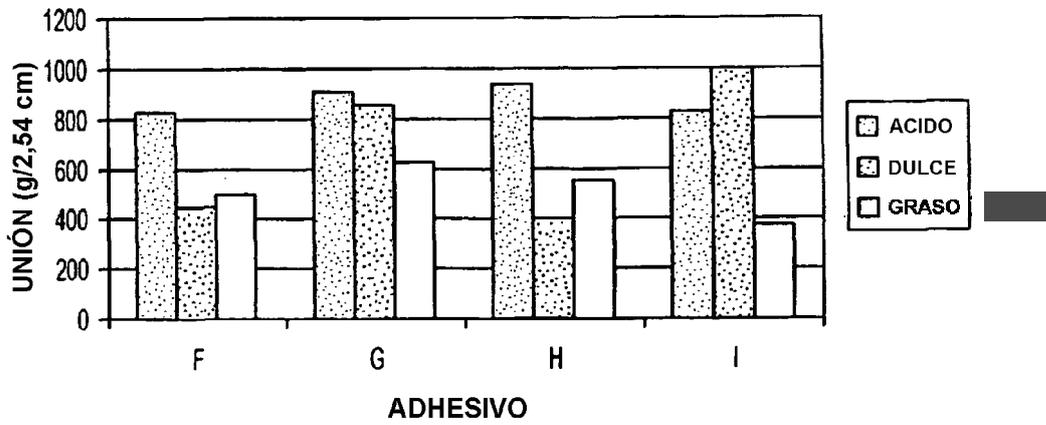


FIG. 11A

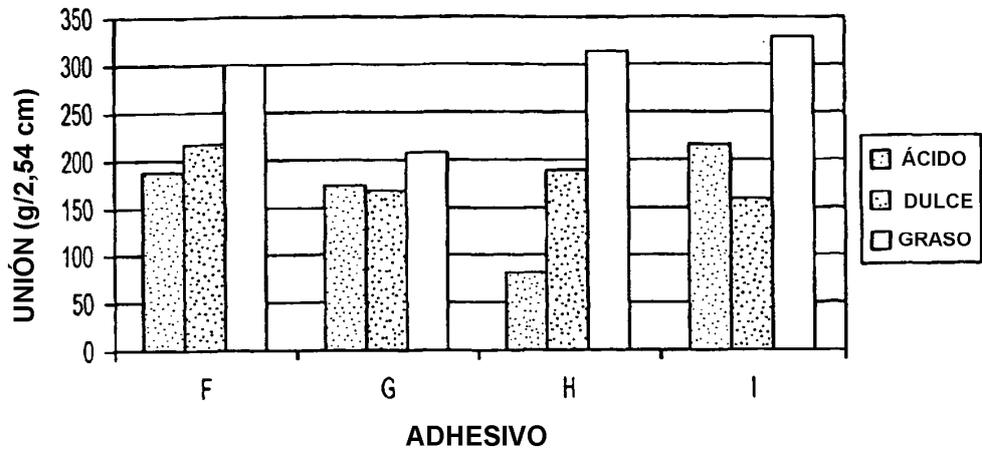


FIG. 11B

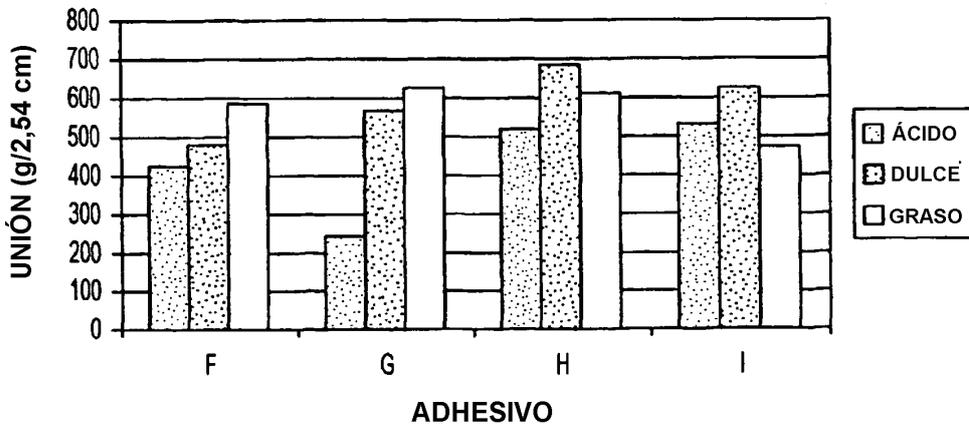


FIG. 11C