

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 588**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011 E 11156091 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2361760**

54 Título: **Una base polimérica con un adhesivo de baja adhesión rápida adherido al mismo**

30 Prioridad:

26.02.2010 US 308540 P

25.03.2010 US 317592 P

27.10.2010 US 407406 P

27.10.2010 US 407409 P

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

13.09.2016

73 Titular/es:

**INTERCONTINENTAL GREAT BRANDS LLC
(100.0%)**

**100 Deforest Avenue
East Hanover, NJ 07936, US**

72 Inventor/es:

**KINIGAKIS, PANAGIOTIS;
HALKA, JOHN;
POKUSA, KENNETH C. y
ZERFAS, PAUL ANTHONY**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 582 588 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

Una base polimérica con un adhesivo de baja adhesión rápida adherido al mismo

5 **Campo**

Esta descripción se refiere de forma general a sustratos poliméricos que tienen adhesivos de baja adhesión rápida aplicados en su superficie y, especialmente, a adhesivos de baja adhesión rápida que tienen uniones mejoradas con sustratos poliméricos.

10

Antecedentes

Para cerrar un envase previamente abierto se encuentran disponibles varios tipos de cierres o fijadores. Por ejemplo, es habitual el uso de fijadores mecánicos cerrables repetidamente tales como cremalleras, clips, corchetes y bandas de entrelazado. Dichos cierres mecánicos pueden ser estructuras complejas y voluminosas que requieren etapas de moldeo y fabricación aparte antes de unirlos al envase. Además, los rollos de película y otros materiales de envase que incorporan dichos fijadores pueden ser difíciles de manejar debido al volumen añadido por los fijadores. Además, dichos fijadores pueden añadir costes de material y de producción significativos del envase. Los fijadores mecánicos pueden además no formar un cierre hermético cuando se cierran. Por ejemplo, cuando se encuentran en una posición cerrada, las cremalleras pueden tener un pequeño canal o espacio de aire no deseable debido al entrelazado de bordes entre un tope final y el deslizador. Dichos fijadores mecánicos se pueden aplicar en operaciones de conformado, rellenado y cierre, pero dicho proceso puede requerir etapas de fabricación complejas para aplicar, conectar y alinear las características de cada superficie. Por este motivo, los fijadores mecánicos cerrables repetidamente pueden introducir una complejidad y coste innecesarios en la fabricación de dichos envases.

25

Los fijadores cerrables repetidamente basados en adhesivo proporcionan una alternativa a los fijadores mecánicos arriba descritos. Los fijadores basados en adhesivo, sin embargo, conllevan otros inconvenientes, tanto en la fabricación como en la formación de los mismos. Se han utilizado, por ejemplo, elastómeros termoplásticos (TPE), en ocasiones conocidos como caucho termoplástico, para formar fijadores de tipo adhesivo sensibles a la presión (PSA) cerrables repetidamente. Algunos tipos de copolímeros TPE (especialmente algunos polímeros de bloque estirénicos) muestran propiedades de alta cohesión y, al mismo tiempo, tienen bajos niveles de adhesión rápida o una baja tendencia a adherirse a materiales no afines. Los TPE pueden ser eficaces en la formación de fijadores cerrables repetidamente, si bien suelen tener propiedades no deseables de alta cohesión que los hace difíciles de utilizar como fijador cerrable repetidamente en aplicaciones de envasado, puesto que los TPE pueden experimentar deslaminación desde el sustrato de envase en lugar de despegado en la interconexión cohesiva. De forma adicional, puede ser necesario disolver los TPE en un disolvente, de modo que se pueden imprimir el TPE en una dirección transversal o de banda de máquina en forma de diseño intermitente sobre el sustrato de envase. En algunos casos, los disolventes orgánicos para usar como vehículo con los TPE pueden no ser aceptables para el contacto con los artículos de alimentación. Se ha propuesto la aplicación de diseños de los TPE en forma de dispersión acuosa; sin embargo, es difícil lograr la creación de dispersiones de TPE en agua que son adecuadas para procesos de impresión flexográfica o huecograbado. Incluso si se descubriera un método técnicamente posible de dispersar TPE en agua, el alto coste de la retirada del vehículo de agua después de aplicar el recubrimiento haría el recubrimiento por diseños de dispersiones acuosas de TPE comercialmente inviable en aplicaciones de envasado de consumo a gran escala.

40

Otros tipos de adhesivos sensibles a la presión (PSA) pueden ser útiles como fijadores cerrables repetidamente para envases; sin embargo, los fijadores PSA cerrables repetidamente generalmente tienen altos niveles de adhesión rápida. La adhesión rápida es una propiedad de un material adhesivo que generalmente permite que el material forme una unión con la superficie de otro material al aplicar presión de forma breve o ligera. La adhesión rápida se considera a menudo una característica de pegado rápida, de adhesión inicial, o de agarre rápido de un material. Los adhesivos PSA habituales generalmente no se pueden imprimir en superficie sobre materiales previstos para su uso en equipos de formación de envases comerciales. Los problemas típicos que aparecen cuando se intenta utilizar materiales con recubrimiento de superficie de PSA en equipos de envasado incluyen: bloqueo que hace que el material no se desenrolle libremente desde un rodillo debido a una adhesión por la parte de atrás no aceptable; pérdida debida a una transferencia no deseable y no prevista de material adhesivo a superficies de equipos tales como rodillos, mandriles y tubos de llenado; mal ajuste direccional, por ejemplo, la incapacidad del material de permanecer correctamente alineado a medida que pasa a través de la máquina de envasado; y acumulación, en donde el material no se puede deslizar sobre superficies de equipos y se amontona.

55

Los fijadores de PSA cerrables repetidamente pueden también presentar problemas para el consumidor que utilice un envase conformado. Si el envase utilizado contiene un producto con tendencia a desmigajarse (*por ejemplo*, una galleta, dulce o salada) o un producto rallado (*por ejemplo*, queso rallado), la alta adhesión rápida de la mayor parte de los PSA puede hacer que las migas o hebras se peguen al PSA, reduciendo la eficacia de formación por parte del adhesivo de un cierre suficiente debido a la contaminación de la superficie de PSA procedente del producto alimentario. Un fijador de PSA suficientemente contaminado con un producto generalmente no formará un cierre adecuado debido a que las migas que se adhieren al PSA generalmente no permiten que el PSA se adhiera al otro lado del envase.

60

65

Los PSA de baja adherencia que funcionan como materiales cohesivos generan otros problemas. El adhesivo de baja adhesión rápida puede ser difícil de adherir a una superficie de envase debido a las malas propiedades de adhesión rápida. Por lo tanto, los fijadores hechos de PSA de baja adhesión rápida pueden dar lugar a una deslaminación del PSA desde la superficie del envase después de abrir el envase.

EP-0516276 describe un material de envasado resellable. US-2008/0152850 describe una estructura de película resellable. US-6429235 describe una composición para fabricar un adhesivo sensible a la presión. EP-0539099 describe una cubierta óptica para un monitor.

Sumario

La presente invención proporciona una base polimérica que tiene un adhesivo de baja adhesión rápida, curado al UV aplicado sobre el mismo, con una unión mejorada, según se describe en las reivindicaciones anexas a la presente descripción. En un aspecto, la base de polímero incluye un sustrato polimérico con una cantidad de partículas de carga promotoras de la adhesión dispersadas a través de al menos una parte del mismo y un adhesivo de baja adhesión rápida curado al UV aplicado al sustrato polimérico. En otro aspecto, al menos una parte de las partículas de carga promotoras de la adhesión están situadas en una interconexión del sustrato polimérico y del adhesivo de baja adhesión rápida curado al UV eficaz para formar una fuerza de unión primaria mejorada del adhesivo de baja adhesión rápida curado al UV al sustrato polimérico de al menos 236,2 g/cm (600 gramos por pulgada lineal).

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en perspectiva de un envase flexible ilustrativo que tiene un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo sobre el mismo en estado abierto;

La Fig. 2A es una vista en perspectiva de una segunda realización de un envase ilustrativo que tiene un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo sobre el mismo en estado cerrado;

La Fig. 2B es una vista en perspectiva del envase de la Fig. 2A mostrado en estado abierto;

La Fig. 3A es una vista en perspectiva de una tercera realización de un envase rígido ilustrativo que tiene un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo sobre el mismo;

La Fig. 3B es una vista en perspectiva de una cuarta realización de un envase ilustrativo que tiene una cubierta giratoria, teniendo el envase un fijador basado en adhesivo cerrable repetidamente;

La Fig. 3C es una vista en perspectiva de una quinta realización de un envase rígido ilustrativo que tiene un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo sobre el mismo;

La Fig. 4 es una vista seccional de un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo ilustrativo;

La Fig. 5A es una vista seccional del fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo ilustrado en estado abierto y con un envase lleno;

La Fig. 5B es una vista seccional parcial del fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo de la Fig. 5A ilustrado en estado cerrado;

La Fig. 6 es un proceso ilustrativo de aplicación del fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo a un sustrato de envase;

La Fig. 7 es un proceso ilustrativo de formación de un envase utilizando un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo;

La Fig. 8 es una vista seccional de otro fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo ilustrativo; y

Las Fig. 9 y 10 son procesos ilustrativos de preparación de envases con el fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo.

Descripción detallada

En la presente memoria se describe un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo de baja adhesión rápida y envases que utilizan el fijador. El fijador incluye capas opuestas, partes o diseños de adhesivo de baja adhesión rápida que se adhieren entre sí de forma separable para cerrar el envase. El fijador se fija a un sustrato de envase con suficiente fuerza de unión de modo que las capas opuestas de adhesivo no se dependan por deslaminación del sustrato de envase cuando se abren, incluso cuando el adhesivo tiene una baja adhesión rápida. El adhesivo utilizado para formar el fijador tiene también una resistencia cohesiva relativamente alta y, al

mismo tiempo, una adhesión rápida relativamente baja, de modo que puede funcionar como un fijador cerrable repetidamente eficaz, incluso cuando se expone a migas, deshilachados y partículas finas. Las capas opuestas del adhesivo se pueden aplicar sobre diversos tipos de sustratos tales como materiales de envasado, incluidos, por ejemplo, película, lámina de cartón, u otros productos a base de papel, cartón, papel de aluminio, metal, láminas de madera, productos de plástico flexibles, rígidos o semirrígidos, o combinaciones de los mismos. De forma similar, dichos materiales se pueden utilizar para crear diversos envases o recipientes, incluidos, por ejemplo, bolsitas o bolsas flexibles, cartones o cajas, fundas y envases con bisagra, por nombrar algunos.

En un aspecto, un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo y/o un sustrato de envase tiene una composición eficaz o se construye de forma general para minimizar la adhesión del fijador a superficies no deseadas y continúa funcionando al mismo tiempo como un fijador cerrable repetidamente eficaz que no se deslaminan. Es decir, el fijador y/o sustrato de envase basado en adhesivo tiene una formulación o forma constructiva única para lograr valores de adhesión rápida y de despegado deseados, de modo que el fijador basado en adhesivo se puede abrir y cerrar de forma repetida para sellar los contenidos del envase durante el uso por parte de un consumidor pero, al mismo tiempo, no se deslaminan de los paneles de sustrato de envase opuestos. Para ello, el fijador cerrable repetidamente incluye un adhesivo curado al UV con niveles de adhesión rápida relativamente bajos para minimizar la adhesión a las superficies no deseadas, una fuerza de unión o resistencia al despegado seleccionada de modo que sea suficiente para que se pueda volver a cerrar repetidamente, una resistencia al despegado lo suficientemente alta para permitir la abertura y cierre repetidos del envase. Al mismo tiempo, el fijador se une fuertemente al sustrato de envase, de modo que el adhesivo no se desprende por deslaminación después de abrir el fijador para acceder al envase. En un planteamiento, el fijador basado en adhesivo cerrable repetidamente puede incluir mezclas específicas de un oligómero acrílico curable al UV y un agente de control de la adhesión rápida. En otros planteamientos, el fijador basado en adhesivo cerrable repetidamente puede incluir mezclas específicas de al menos un oligómero acrílico curable al UV, al menos un agente de control de la adhesión rápida y, al menos, un componente elastomérico (caucho).

En un enfoque, el fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo y curado al UV es un adhesivo sensible a la presión curado al UV (FSA) que presenta propiedades cohesivas y una baja adhesión rápida pero, a pesar de la baja adhesión rápida, forma una unión fuerte con el sustrato de envase que forma los paneles de envase opuestos. Como se entiende de forma general, un material cohesivo de forma típica se adhiere más fácilmente a materiales similares (es decir, autoadhesión) que a materiales no similares. Los materiales adhesivos adecuados utilizados en la presente memoria generalmente presentan una adhesión rápida relativamente baja a superficies no deseadas pero, al mismo tiempo, presentan una buena fuerza de unión a superficies deseadas (de tal manera que no se deslaminan de los paneles opuestos) y una fuerza de adherencia autoadhesiva o cohesiva relativamente buena a superficies similares para mantener cerrado un envase o bolsa, y permitir a la vez que el envase se pueda abrir y despegar con la mano. Los materiales basados en adhesivo seleccionados permiten también el desligado o despegado de dichos materiales similares, de modo que las capas adhesivas se pueden separar de forma repetida sin ocasionar un daño sustancial al material adhesivo y/o a los sustratos de envase subyacentes. Cuando se desliga o separa el material adhesivo, los materiales adhesivos seleccionados tienen suficiente integridad interna y generalmente se separan por despegado de forma sustancialmente limpia en una interconexión de unión de adhesivo sin pérdida sustancial de material, formación de hebras, deslaminación desde el sustrato de envase y/u otras deformaciones sustanciales del material (por ejemplo, formación de pegotes, formación de bolas). De forma ventajosa, los fijadores basados en adhesivo descritos en la presente memoria mantienen la adhesión de despegado, de modo que bandas de adhesivo opuestas entran en contacto entre sí con una adhesión de despegado inicial promedio superior a 78,7 g/cm (200 gramos por pulgada lineal [gpli]) y, en algunos casos, entre 78,7 g/cm (200 gpli) y 354,3 g/cm (900 gpli). Además, en algunos casos, los fijadores basados en adhesivo mantienen más de 78,7 g/cm (200 gpli) y/o al menos de 30% a 200% de la adhesión de despegado inicial promedio después de cinco operaciones repetidas de sellado y desellado.

En otro aspecto, se construye también un envase que tiene el fijador basado en adhesivo dispuesto en su superficie, de modo que la fuerza de unión o resistencia al despegado del fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo y curado al UV al sustrato de envase es generalmente mayor que la resistencia a la abertura por despegado entre las capas del propio fijador. De este modo, el fijador cerrable repetidamente generalmente permanece adherido al sustrato de envase y no se producen pérdidas, formación de hebras o deslaminaciones desde el sustrato de envase cuando un consumidor abre el envase y tira del fijador para abrirlo. La fuerza primaria de unión o resistencia al despegado del adhesivo al sustrato de envase es superior a 236,2 g/cm (600 gpli) (en algunos casos, superior a 354,3 g/cm (900 gpli) y puede resistir múltiples ciclos de despegado y resellado sin que se produzca separación con respecto al sustrato de película. Además, el adhesivo se cura de modo que puede resistir más de 100 frotamientos dobles con disolvente metilacetona (MEC).

En relación ahora a las figuras, en las Figuras 1-3 se representa de forma general el envase ilustrativo 10 que tiene un fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo y curado al UV. El envase puede incluir tanto envases flexibles, como bolsitas, bolsas, bolsitas y similares como envases más rígidos, como cajas, cartones, sobres. En general, el envase incluye una pluralidad de paredes que forman una cavidad en él para recibir uno o más productos como, por ejemplo, productos alimentarios. En algunos enfoques, el envase además incluye paneles opuestos de sustrato de envase configurados de modo que se unan entre sí para restringir o bloquear el acceso, para contener artículos y/o para conservar el frescor. El fijador basado en adhesivo, como se ha descrito anteriormente, incluidas las partes adhesivas opuestas, se

puede disponer sobre los paneles opuestos para proporcionar un envase cerrable repetidamente. Configurado de ese modo, un usuario puede separar los paneles opuestos y las partes adhesivas opuestas dispuestas sobre estos para acceder a uno o más productos situados en la cavidad. A continuación, el usuario puede unir entre sí los paneles opuestos, por ejemplo, acercando mutuamente los paneles o girándolos entre sí y aplicando presión suavemente para adherir entre sí las partes adhesivas, cerrando así de nuevo el paquete. Estas operaciones de apertura y cierre se pueden repetir varias veces con una pérdida mínima o nula de fuerza de unión del fijador.

Las Figs. 1 y 2 ilustran de forma general un envase flexible que utiliza el fijador 12 basado en adhesivo. La Fig. 1 muestra el envase 10 en estado abierto, mientras que la Fig. 2A ilustra de forma general el envase 10 en estado cerrado o sellado. La Fig. 3A ilustra de forma general el envase 10 en forma de una caja abisagrada más rígida adecuada para contener uno o más artículos, tales como elementos de goma. La Fig. 3B es una caja o cartón que tiene el fijador 12 basado en adhesivo y la Fig. 3C muestra un sobre o bolsita basado en papel que utiliza el fijador 12 basado en adhesivo. Se apreciará que las Fig. 1-3 muestran ejemplos de envases y que también se pueden utilizar, según se necesita en cada situación particular, otros tipos, tamaños y configuraciones del envase.

En general, los envases 10 de las Figs. 1-3 se forman a partir de una o más partes, paneles, o piezas de material o sustrato 14 formados en paneles, paredes y similares frontales y posteriores situados frente a frente (mostrados en las figuras como paneles 16 y 18). Las paredes opuestas también tienen partes o diseños situados frente a frente de adhesivo 30 y 32 dispuestas en su superficie. Como se ha descrito anteriormente, sin embargo, el envase puede adoptar diversas formas con diversas configuraciones o aberturas en él adecuadas para el cierre mediante el fijador 12 cerrable repetidamente y, de forma específica, las partes o diseños opuestos del adhesivo 30 y 32.

En esta forma ilustrativa de las Figs. 1 y 2, el envase 10 puede también incluir un pliegue muerto 20 a lo largo del borde inferior 22 del mismo y juntas 24 transversales o laterales a lo largo de bordes laterales 26 de los mismos, de modo que el envase 10 forma una cavidad 28 entre el panel frontal 16 y el panel posterior 18 para contener un artículo como, por ejemplo, un artículo alimentario, comestible u otro material. El envase 10 puede además incluir una junta superior 23 (Fig. 2A) situada por encima del fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo cuando el envase 10 se orienta en posición vertical. Se apreciará que la forma de envase 10 es solo un ejemplo de un tipo de envase adecuado para utilizar con el fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo. Como se ha indicado anteriormente, también se pueden combinar otras formas, configuraciones, materiales y tipos de recipiente/envase con el fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo. El envase 10 puede además incluir otros pliegues, juntas, refuerzos y/o aletas según sea necesario en general para cada aplicación particular. El envase 10 puede también incluir una junta inferior en el borde inferior 22 en lugar de un pliegue 20. De forma opcional, el envase 10 puede también incluir juntas de despegado 11 no cerrables repetidamente (mostradas, por ejemplo, en las Fig. 1 y 2A) encima o debajo del fijador 12 cerrable repetidamente como se proporciona de forma general en la solicitud de patente estadounidense de núm. de serie 11/267.174. De forma adicional, el envase 10 puede también de forma adicional incluir una línea de debilidad rompible 13 (Fig. 2A) entre el fijador 12 cerrable repetidamente y un extremo superior del envase 10 que, después de romperlo por completo, se adapta para retirar una parte del extremo superior del envase 10 proporcionando una cubierta 15 retirable por encima del fijador 12 cerrable repetidamente para proporcionar una abertura de envase, como se muestra en la Fig. 2B.

En relación ahora con la Fig. 4, se ilustra una forma del fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo que incluye las capas adhesivas situadas frente a frente o partes adhesivas 30 y 32 con una de las capas 30 dispuestas en el panel frontal 16 y la otra capa 32 dispuesta sobre el panel posterior 18. Las capas de fijador 30 y 32 están de forma general alineadas entre sí de modo que las superficies exteriores 34 y 36 opuestas de cada capa de fijador 30 y 32, respectivamente, están situadas una en frente de la otra de modo que están sustancialmente en contacto entre sí en el estado cerrado o sellado cuando las capas 30 y 32 están encajadas entre sí. Las capas adhesivas 30 y 32 están situadas preferiblemente en superficies interiores o internas del panel frontal 16 y del panel posterior 18, como se muestra en las Fig. 4, 5A y 5B. De forma alternativa, con otras formas de envase, las capas adhesivas 30 y 32 se pueden disponer sobre partes opuestas de un recipiente abisagrado (Fig. 3A), sobre aletas solapadas (Fig. 3B), sobre un cuerpo de envase y una aleta de cubierta (Fig. 3C), u otras superficies de envase, según se desee. Como se muestra, la forma, diseño y configuración de las capas 30 y 32 puede variar según se desee o requiera en cada aplicación específica. Las partes de adhesivo 30 y 32 se pueden también proporcionar en formas, diseños, líneas intermitentes que pueden estar separadas de forma regular o irregular a lo largo de los paneles del envase.

Preferiblemente, las capas adhesivas 30 y 32 situadas frente a frente se pueden suministrar en forma de una mezcla de recubrimiento líquido que se puede calentar y aplicar al sustrato de envase a una temperatura alta de, por ejemplo, 71 °C (160 °F), pudiendo estar en el intervalo de 30 °C (86 °F) a aproximadamente 88 °C (190 °F). Tras la aplicación de recubrimiento, la mezcla de recubrimiento aplicada, que puede contener un fotoiniciador añadido, se puede exponer a un tratamiento por UV para curar (polimerizar) el recubrimiento y para formar el fijador 12 basado en adhesivo sólido sobre el sustrato de envase. En un aspecto, el recubrimiento aplicado puede tener un espesor de 0,0013 cm (0,0005 pulgadas), pudiendo estar en el intervalo de 0,00025 cm (0,0001 pulgadas) a 0,0013 cm (0,005 pulgadas); sin embargo, dependiendo del diseño, configuración y necesidades del envase, se puede aplicar un recubrimiento mucho más grueso. En un método, la mezcla de recubrimiento no contiene nada o prácticamente nada de disolvente que se deba retirar o se puede aplicar fácilmente al sustrato de envase en líneas de recubrimiento e impresión de alta velocidad.

El primer componente del adhesivo es uno o más acrilatos u oligómeros acrílicos curables al UV. Por ejemplo, el oligómero acrílico curable al UV puede ser un éster de ácido acrílico o metacrílico que tenga múltiples grupos reactivos o funcionales (es decir, oligómeros acrílicos o metacrílicos). En general, un grupo funcional incluye un sitio reactivo al UV. En un enfoque, los sitios reactivos al UV son de forma más común dobles enlaces carbono-carbono conjugados con otro sitio insaturado tal como un grupo carbonilo éster. En un enfoque, el oligómero acrílico curable al UV es un éster de ácido acrílico o metacrílico de un alcohol multifuncional, lo que significa que el oligómero tiene más de un grupo hidroxilo acrilado o metacrilado sobre una cadena principal hidrocarbonada del oligómero. En un enfoque, el adhesivo puede incluir de 1% a 90% en peso de los oligómeros acrílicos curables al UV y con funcionalidades de 1,2 a 6,0. En otro enfoque, los oligómeros acrílicos curables al UV pueden tener una funcionalidad de 2,0 a aproximadamente 3,0. En otros enfoques, el adhesivo puede incluir de 20% a 70% en peso (en algunos casos, de 33% a 60% en peso) de los oligómeros acrílicos.

En una forma, el éster de ácido acrílico curable al UV multifuncional es un éster de ácido acrílico de un aceite vegetal que tiene una funcionalidad reactiva de 2,0 o superior. En otro aspecto, el oligómero acrílico curable al UV puede comprender un acrilato de aceite de soja epoxidado. En general, la cantidad de oligómeros acrílicos curables al UV utilizados, basados en una relación de componente adhesivo preferida (ACR) (que se describe en la presente memoria), puede afectar a las propiedades del adhesivo final. Por ejemplo, cuando la cantidad del oligómero acrílico curable al UV es demasiado baja, para la ACR preferida la velocidad de curado del adhesivo final es demasiado lenta. Por otra parte, cuando la cantidad del oligómero acrílico curable al UV es demasiado alta, para la ACR preferida, el adhesivo final se puede curar de forma adecuada, pero puede tener propiedades de autoadhesión no adecuadas para el sellado y resellado.

El segundo componente del adhesivo es un agente de control de la adhesión rápida. En un enfoque, el adhesivo puede incluir de 1% a 65% en peso del agente de control de la adhesión rápida. En otro enfoque, el agente de control de la adhesión rápida puede estar presentes en cantidades de 20% a 65%. El agente de control de la adhesión rápida puede incluir una resina para aumentar la adherencia o una combinación de polímero curable/monómero que, cuando se cura, puede producir los niveles deseados de adhesión rápida y propiedades autoadherentes apropiadas para el fijador 12 cerrable repetidamente. En un aspecto, el agente de control de la adhesión rápida puede comprender un oligómero acrilado de uretano alifático. En el sistema adhesivo cerrable repetidamente también se pueden utilizar muchos otros tipos de agentes de control de la adhesión rápida adecuados para adhesivos de PSA curables al UV.

Un tercer componente opcional del adhesivo es al menos un componente elastomérico o de caucho. En un enfoque, el componente elastomérico puede incluir al menos un éster acrilado (por ejemplo, modificado con acrílico) o metacrilado de un polímero elastomérico con grupos terminales hidroxilo (es decir, un polioli elastomérico). Este componente elastomérico puede incluir polibutadieno modificado con acrílico, un polibutadieno saturado y/o un poliuretano flexible. En un aspecto, se puede proporcionar un polibutadieno metacrilado. El material elastomérico se puede proporcionar en cantidades de 0% a 20% cuando se utiliza en el adhesivo. En un aspecto, el material elastomérico se proporciona en cantidades de 5% a 15%. Se pueden preparar adhesivos satisfactorios con las propiedades de liberación y de bajo nivel deseado de adhesión rápida, como se describe en la presente memoria sin el componente elastómero; sin embargo, se cree que el componente elastomérico contribuye a lograr una eficacia de recubrimiento óptima. La eficacia adhesiva óptima se puede definir mediante propiedades tales como la autoadhesión, la adhesión rápida, la viscosidad y la velocidad de curado, solo por nombrar algunas. El componente elastomérico es útil para ajustar las propiedades de resistencia al despegado, fuerza de adhesión al sustrato, mayor flexibilidad, control de la viscosidad y modulación de la velocidad de curado.

Para lograr el despegado, la adhesión rápida y la unión equilibrada al sustrato de envase como se describe en la presente memoria, se determinó que las cantidades de los tres componentes adhesivos debían estar comprendidas en una relación específica de componente adhesivo (es decir, ACR) del oligómero de acrilato a los componentes elastoméricos y de adhesión rápida. Preferiblemente, la ACR para el adhesivo es:

$$\frac{(\% \text{ en peso de oligómero de acrilato})}{(\% \text{ en peso de material elastomérico} + \% \text{ en peso de agente de control de la adhesión rápida})} = \text{de } 0,5 \text{ a } 1,5$$

En un planteamiento preferido, la ACR puede estar en el intervalo de 0,8 a 1,5.

Se ha descubierto que el intervalo de ACR de los tres componentes de la formulación proporciona una formulación de adhesivo única con una baja propiedad de adhesión rápida a sustancias no similares (por ejemplo, componentes de máquinas, migas, piezas de alimentos y similares), pero se puede sellar a sí misma con suficiente fuerza de unión o resistencia al despegado para mantener una junta intermedia y ofrecer resistencia a la contaminación. El adhesivo en esta ACR específica proporciona también una función resellable que no pierde o reduce de forma significativa sus propiedades de sellado-despegado-resellado después de someterla a repetidas operaciones de apertura y cierre. Un valor de ACR inferior a aproximadamente 0,5 es generalmente no deseable debido a que serían necesarias cantidades significativamente grandes de energía UV para curar el adhesivo. Si la ACR es superior a aproximadamente 1,5, el adhesivo se curaría rápidamente, pero tendría asimismo una resistencia al despegado baja (o nula), inaceptable para el cierre adhesivo de la presente invención. Además del intervalo deseado de la ACR, una formulación adhesiva satisfactoria en algunos casos puede tener también determinados parámetros diferentes tales como estabilidad de mezcla de los componentes, una determinada viscosidad de la formulación, una determinada velocidad de curado, y/o una determinada resistencia al despegado.

No solamente es deseada la ACR de los componentes adhesivos, sino que los componentes adhesivos deben ser además compatibles entre sí de modo que formen una mezcla líquida fluida estable. En la presente memoria, el adhesivo se considera estable cuando (como mínimo los dos o tres componentes principales) permanece un líquido homogéneo, es decir, no se produce separación visible de fases de los componentes ni formación de gel cuando se mantiene a temperatura ambiente (21,1-23,8 °C [70 °F-75 °F]) durante un período de hasta tres días.

Además, la formulación adhesiva puede tener una viscosidad en el intervalo de 10.000 a 50.000 mPa.s (centipoise) (cPs) o inferior a temperatura ambiente, o 2000 mPa.s (cPs) o inferior a 71 °C (160 °F) y, en algunos casos, 200 mPa.s (cPs) o inferior a 71 °C (160 °F). El intervalo de viscosidad hace posible la aplicación del adhesivo a un sustrato de película utilizando técnicas de aplicación por impresión, recubrimiento con rodillo, o conformado de tobera lineal u otros métodos de aplicación adecuados según se necesite en cada aplicación.

Para producir una capa adhesiva suficientemente curada sobre el sustrato de película, el adhesivo se puede curar utilizando fuentes de luz UV capaces de suministrar energía en el intervalo de 100 mJ/cm² a 800 mJ/cm². Esto ayuda a su vez a garantizar que el adhesivo se haya curado en grado suficiente determinado según un ensayo de resistencia al frotado con metiletilcetona (MEC) (ASTM D5402-06) de 100 frotados dobles o más (que se describirá más detalladamente en la presente memoria).

La resistencia al despegado inicial promedio de un adhesivo convenientemente curado puede ser en el intervalo de 78,7 g/cm (200 gpli) a 354,3 g/cm (900 gpli) y, en algunos casos, de 110,2 g/cm (280 gpli) a 315,0 g/cm (800 gpli) y, en otros casos, de 110,2 g/cm (280 gpli) a 255,9 g/cm (650 gpli), medida mediante el método ASTM D3330/D3330M - 04 F. El adhesivo se diseña también de modo que retenga su despegado promedio tras repetidas operaciones de abertura y cierre (es decir, retención de la adhesión). Preferiblemente, el adhesivo curado puede retener su adhesión de despegado inicial promedio de entre 110,2 g/cm (280 gpli) y 315,0 g/cm (800 gpli) hasta al menos cinco ciclos de despegado-resellado repetidos, lo que se conoce como el valor de retención del adhesivo. Preferiblemente, el valor de retención de adhesión después del despegado-resellado-despegado puede ser de entre 30% a 200% con respecto al valor inicial. Después de contaminar el adhesivo con galletas saladas, el valor de retención de adhesión puede ser de entre 30% a 150% del valor inicial, siendo el método de ensayo de contaminación con galleta salada como se describe en la presente memoria.

En algunos planteamientos, se puede también añadir al adhesivo un fotoiniciador de UV para ayudar a que se produzca el inicio del proceso de curado. El fotoiniciador puede estar presente en cantidades de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%. En un aspecto, un fotoiniciador puede comprender una mezcla de derivados de benzofenona y un compuesto sinergista. Un compuesto sinergista es un compuesto que interactúa con las moléculas de benzofenona excitadas formando radicales libres mediante transferencia electrónica y abstracción de hidrógeno. Un ejemplo es una mezcla que comprende óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina, α -hidroxicetonas y derivados de benzofenona, en donde el compuesto sinergista incluye los dos primeros compuestos citados. En otro ejemplo, el fotoiniciador es la propia α -hidroxicetona. En otro aspecto, un fotoiniciador puede comprender sales de tipo onio u otros materiales ácidos activados mediante luz UV. El aglutinante puede estar constituido por materiales catiónicamente reactivos tales como epóxidos, ésteres de vinilo y similares. De forma opcional, estos pueden ser también reticulados con resinas funcionalizadas con ácido carboxílico, hidroxilo u otros grupos nucleófilos.

En una forma, el sustrato de envase 14 puede ser material laminar o película flexible, que puede estar formada por diversos polímeros plásticos, copolímeros, papeles, papeles de aluminio o combinaciones de los mismos. El sustrato de película puede ser un producto de coextrusión multicapa y/o un estratificado con construcciones para mejorar la unión intermedia con el fijador 12 de adhesivo curado al UV. En general, las capas poliméricas pueden incluir poliolefinas tales como polietileno (polímeros de densidad alta, media, baja, baja lineal y/o ultra baja que incluyen metaloceno o polipropileno [orientado y/o biaxialmente orientado]); polibutileno; etileno-vinil-acetato (EVA); poliamidas tales como el nylon; tereftalato de polietileno; cloruro de polivinilo; etileno-vinil-alcohol (EVA); cloruro de polivinilideno (PVDC); poli(alcohol vinílico) (PVOH); poliestireno; o combinaciones de los mismos, en combinaciones de monocapa o de multicapa. En un aspecto, el sustrato de película incluye EVA. En un planteamiento, el sustrato de película puede tener un espesor de película de entre aproximadamente 0,013 mm a aproximadamente 0,13 mm (de aproximadamente 0,5 milímetros a aproximadamente 5 milímetros) de espesor. Se pueden encontrar ejemplos de sustrato de película adecuado en los documentos de publicación de patente estadounidense núm. 2008/0131636 y 2008/0118688.

En un planteamiento, el sustrato 14 de envase puede ser una única capa o una película multicapa. Una película multicapa ilustrativa puede incluir una capa sellable (sellante) por calor a la que se une el fijador 12 de adhesivo y una o más capas estructurales y/o funcionales. En un ejemplo específico, el sustrato 14 de envase puede incluir la capa sellante interna y la capa estructural externa que incluye una o más capas de polietileno de alta densidad y/o una o más capas de nylon. La capa sellante interna puede incluir diversos polímeros y/o mezclas de polímeros. En un planteamiento, el sustrato 14 de envase y/o la capa sellante interna puede incluir mezclas de etileno-vinil-acetato (EVA), polietileno (como, por ejemplo polietileno de baja densidad lineal, LLDPE), y una o más partículas de carga promotoras de la adhesión opcionales dispersadas en él que se describirán más detalladamente a continuación. Por ejemplo, la capa sellante interior puede incluir de 60% a 80% de EVA, de 5% a 20% de polietileno y de 3% a 15% de las partículas de carga promotoras de la adhesión o una composición de carga que incluye las partículas. Dicha construcción puede formar una dispersión polimérica en la que el EVA puede ser una fase primaria o continua en la que el polietileno y la

carga/composición de carga es una fase dispersa comprendida en la misma. Con este planteamiento, el fijador 12 basado en adhesivo se aplica a la capa sellante interna, que forma la superficie interior del envase 10. En otro planteamiento, la película multicapa puede incluir capas múltiples de modo que aproximadamente 85% del espesor de película total es polietileno de alta densidad y aproximadamente 15% del espesor de película es la capa sellante.

En otro planteamiento, el sustrato de envase puede ser un cartón o un material similar que tiene un recubrimiento o una capa de polímero en su superficie. La capa de recubrimiento o de polímero puede incluir un etileno-vinil-acetato (EVA), polietileno y mezclas de estos. Este recubrimiento o capa puede incluir las cargas arriba descritas y puede también incluir las cargas proporcionadas en el vehículo de polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico (MA-LLDPE) como se describe a continuación.

En una forma, el sustrato 14 de envase tiene una construcción que permite mejorar la unión primaria o una unión de interconexión entre el adhesivo y el sustrato 14 de envase. Para ello y conforme a un planteamiento, el sustrato de envase puede incluir las partículas de carga promotoras de la adhesión mezcladas con al menos una parte del sustrato 14 de envase, por ejemplo, las partículas de carga promotoras de la adhesión mezcladas en la capa sellante interior de una película como se ha descrito anteriormente. En un planteamiento, las partículas de carga promotoras de la adhesión pueden ser cargas micrométricas o nanométricas de arcilla, carbonato cálcico, montmorilonita, sílice microcristalina, dolomita, talco, mica, óxidos (óxido de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de titanio) y otros aditivos y/o combinaciones de los mismos, mezclados en al menos la capa o capas internas, sellantes o de superficie del sustrato de envase para mejorar la unión primaria del fijador 12 de adhesivo al sustrato 14 de envase. En particular, se utiliza una arcilla orgánica y, en un planteamiento, la arcilla orgánica es montmorilonita orgánicamente modificada o, en algunos casos, una arcilla orgánica exfoliada. La arcilla orgánica es una arcilla natural orgánicamente modificada como, por ejemplo, arcilla montmorilonita procesada o tratada con tensioactivos tales como sales de amonio cuaternario. La montmorilonita es un grupo filosilicato de minerales que comprende de forma típica un hidróxido silicato de sodio calcio aluminio magnesio hidratado. Sin pretender imponer ninguna teoría, el sustrato con carga de arcilla orgánica y, especialmente, las cargas orgánicamente modificadas pueden tener la capacidad de facilitar la producción de cierres basados en adhesivos manejables y cerrables repetidamente que no experimentan deslaminación desde el sustrato 14 de envase después de ser abiertos mediante despegado.

En algunos planteamientos, las partículas de carga promotoras de la adhesión tienen una superficie específica superior a 100 m²/gramo y una relación dimensional superior a 10. En otros planteamientos, la arcilla orgánica utilizada en la capa sellante comprende de forma típica una pluralidad de partículas. En una variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen al menos una dimensión espacial inferior a 200 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen al menos una dimensión espacial inferior a 100 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen al menos una dimensión espacial inferior a 50 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen dimensiones espaciales superiores o iguales a 1 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen dimensiones espaciales superiores o iguales a 5 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende plaquitas que tienen una separación entre plaquitas de al menos 2 nm (20 angstroms). En otra variación, la arcilla orgánica comprende plaquitas que tienen una separación de al menos 3 nm (30 angstroms). En otra variación, la arcilla orgánica comprende plaquitas que tienen una separación promedio de al menos 4 nm (40 angstroms). De forma típica, antes de combinarla con el polímero termoplástico, la arcilla orgánica comprende plaquitas que tienen una separación promedio de entre 2 nm a 4,5 nm (de 20 a 45 angstroms). De forma ventajosa, después de combinarla con el sustrato o al menos con la capa sellante del mismo, la arcilla orgánica se dispersa de modo que se mantiene la separación o, en algunos casos, se aumenta.

Puede ser costoso dispersar eficazmente la arcilla u otras partículas de carga promotoras de la adhesión en polietileno y EVA utilizado para la capa sellante debido a la incompatibilidad de las cargas de arcilla y determinados polímeros. Por lo tanto, suministrando las partículas de carga promotoras de la adhesión utilizando una composición de carga que incluye la carga mezclada con un vehículo compatible se facilita la mezcla y dispersión de la carga en la capa sellante de una forma del sustrato 14 de envase. En un planteamiento, las partículas de carga promotoras de la adhesión se pueden suministrar en un vehículo de polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico (MA-LLDPE). En un planteamiento, el vehículo puede ser una mezcla de MA-LLDPE y polietileno no modificado. Sin pretender imponer ninguna teoría, la parte de anhídrido maleico del vehículo tiene afinidad por las partículas de carga, tales como la arcilla, y la parte de polietileno del vehículo se mezcla bien con otros componentes de polietileno y de tipo etileno de la capa sellante o del sustrato 14 de envase. Se pueden obtener composiciones de carga de arcilla ilustrativas de PolyOne Corporation (Avon Lake, Ohio). Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las partículas de arcilla orgánicamente modificadas, que pueden ser muy polares, y/o la resina de vehículo de polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico (MA-LLDPE) presente en las cargas de arcilla sirven para favorecer la adhesión del adhesivo curado a la superficie de sustrato aumentando la energía de superficie de la capa de sustrato.

De forma adicional, se cree también que a nivel microscópico, la arcilla u otras partículas de carga promotoras de la adhesión pueden proporcionar una mayor rugosidad de superficie al sustrato, proporcionando un efecto positivo en el coeficiente de fricción del sustrato y aumentando la superficie específica de contacto disponible entre el sustrato y el adhesivo, proporcionando de ese modo más sitios para que tenga lugar el ligado químico y/o mecánico. Esto se

describirá más detalladamente a continuación con respecto a la FIG. 8. En un planteamiento, se espera que aproximadamente de 0,5% a 20% en peso de la composición de carga en la capa sellante tenga un impacto beneficioso en la fuerza de unión primaria del fijador 12 de adhesivo al sustrato 14 de envase de modo que la unión primaria al sustrato sea mayor que la adhesión de despegado entre las capas 30 y 32 de adhesivo de modo que el fijador 12 no se deslaminar al abrirlo. De forma adicional, la carga o partículas pueden hacer que la superficie de la capa de sustrato sea más rugosa, permitiendo que se deslice libremente sobre superficies de metal de equipos de envasado sin quedar unida, haciendo posible por lo tanto la reducción o eliminación de un aditivo deslizador móvil en la película. En algunos planteamientos, la capa sellante interna que tiene la carga tiene un grado de rugosidad de superficie mayor, por ejemplo, una rugosidad promedio de 150 nm (1500 angstroms) a 500 nm (5000 angstroms). La capa sellante puede tener también un módulo de tracción mayor que las capas que no tienen la carga. En algunos planteamientos, la capa sellante interior tiene un módulo de tracción de 500 a 2000 mPa.

Un componente opcional del sustrato 14 de envase puede comprender un aditivo de deslizamiento móvil, que ayuda a disminuir el coeficiente de fricción entre la película y otras superficies, permitiendo que el sustrato se deslice libremente sobre superficies de metal o sobre sí mismo. En un aspecto, se puede proporcionar un aditivo de deslizamiento de erucamida (es decir, una amida primaria grasa insaturada). En películas anteriores, se han utilizado niveles elevados de aditivos de deslizamiento en cantidades de 2000 ppm a 7000 ppm. Sin embargo, se ha descubierto que a dichos niveles altos es difícil que el adhesivo 12 se una a la superficie de baja energía de la película porque el aditivo de deslizamiento bloquea sitios de superficie en los que puede producirse la adhesión. Sin embargo, la adición de la carga permite utilizar un nivel mucho menor del aditivo de deslizamiento, por ejemplo, menos de 1000 ppm. En otros casos, la película tiene menos de aproximadamente 700 ppm del aditivo de deslizamiento o, en otros casos, nada de aditivo de deslizamiento. Puesto que el uso de la carga reduce el coeficiente de fricción entre la carga y otras superficies, un efecto que se había logrado previamente con la adición del aditivo de deslizamiento móvil, es posible disminuir o eliminar la concentración de aditivo de deslizamiento móvil. Un nivel de aditivo de deslizamiento móvil inferior al utilizado de forma típica puede también contribuir al ligado del recubrimiento curado al sustrato tanto de forma inicial como a lo largo del tiempo porque la cantidad de aditivo que interfiera con el ligado del recubrimiento al sustrato será menor. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que las amidas de ácido graso en los aditivos de deslizamiento, que son componentes de bajo peso molecular, pueden migrar o aflorar hacia la superficie de la película afectando a la fuerza de la unión entre la superficie de la película y el fijador 12 de adhesivo. Aunque el tratamiento con corona o el tratamiento de llama puede quemar inicialmente las amidas de ácido graso presentes en la superficie de la película dando lugar a una fuerza de unión inicial buena del adhesivo, a lo largo del tiempo las amidas de ácido graso pueden migrar o aflorar a la superficie de la película, lo que da lugar a una menor fuerza de unión a lo largo de un período de validez amplio. De forma adicional, un alto nivel de aditivo de deslizamiento puede también migrar o aflorar a la superficie de las partes de adhesivo, lo que puede tener un efecto negativo en la fuerza de cohesión y de unión entre dichas partes.

De forma adicional, antes de aplicar el adhesivo al sustrato 14 de envase, el sustrato puede ser sometido a un pretratamiento de superficie para aumentar la energía de superficie, y/o la aplicación de una capa de imprimación. Por ejemplo, los tratamientos de superficie pueden incluir tratamiento de corona, tratamiento de plasma, tratamiento de llama y similares o también se pueden utilizar recubrimientos químicos, tales como imprimaciones o promotores de adhesión. Un tratamiento de corona puede aumentar la energía de superficie del sustrato, lo que mejora la capacidad del sustrato de unirse y permanecer ligado al sustrato. Un pretratamiento de corona puede incluir una nube de iones que oxidan la superficie y hacen la superficie receptiva al recubrimiento. El pretratamiento de corona oxida básicamente sitios reactivos sobre la superficie de los sustratos de polímero. Si se lleva a cabo tratamiento de corona, de forma ideal la energía de superficie después del tratamiento debería ser de 36-40 dinas/cm o superior en el momento de aplicar el recubrimiento.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el tratamiento de corona de la superficie del sustrato ayuda a proporcionar una unión fuerte entre la capa de recubrimiento y la superficie del sustrato debido a una mayor superficie del sustrato. Además del tratamiento de corona, la combinación del tratamiento de corona con una baja concentración de un aditivo de deslizamiento y la incorporación de una composición de carga dentro de la película 14 de sustrato resulta de forma combinada en una fuerte unión entre el fijador cerrable repetidamente y el sustrato.

Haciendo de nuevo referencia al proceso de recubrimiento, la formulación de recubrimiento líquido se puede calentar a una determinada temperatura en el intervalo de 30 °C (86 °F) a 88 °C (190 °F) y, preferiblemente, de 49 °C (120 °F) a 71 °C (160 °F), de modo que la viscosidad sea lo suficientemente baja para la aplicación mediante procesos flexográficos, de huecogrado o de conformado de tobera lineal sobre el sustrato 14 de envase. El sustrato 14 de envase del tipo descrito anteriormente en la presente memoria puede contener una carga por todo el sustrato (o, al menos, en determinadas partes o capas) y menos de 1000 ppm de un aditivo de deslizamiento en el sustrato de película polimérico. Una vez se ha aplicado el material de recubrimiento líquido al sustrato, se puede curar al UV para formar un fijador adhesivo cerrable repetidamente sólido. En un aspecto, la radiación UV (radiación de longitud de onda de 10 nm a 400 nm) se puede suministrar a un nivel de energía de entre 100 mJ/cm² a 800 mJ/cm² y, en otros casos, de 400 mJ/cm² a 730 mJ/cm².

Como se muestra en los ejemplos siguientes, se ha descubierto que se prefiere el curado al UV porque en general otras formas de curado (tales como por haz de electrones) no proporcionan la unión y despegado deseadas cuando se utilizan los valores de ACR arriba descritos. En un aspecto de curado al UV, en la

formulación de recubrimiento se puede utilizar un fotoiniciador que comprende una mezcla de derivados de benzofenona y un compuesto sinergista, lo que puede dar lugar a la formación de radicales libres. En sistemas de polimerización iniciada por radicales libres, la reacción de curado se termina cuando se retira la fuente de energía UV. Un mecanismo alternativo de curado al UV es polimerización catiónicamente iniciada. Los sistemas de polimerización catiónicamente iniciada que usan fotoiniciadores, tales como sales de onio, u otros catalizadores ácidos activados por UV para reticular epóxidos o ésteres vinílicos, difieren de los sistemas iniciados mediante radicales libres en que la reacción de curado continúa incluso después de retirar la fuente de energía UV.

Como se ha mencionado anteriormente, el fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo tiene generalmente una fuerza de despegado o de unión que permite la unión de las capas opuestas 30 y 32 para cerrar o resellar el envase 10. Por ejemplo, un consumidor puede presionar las dos capas opuestas de modo que queden enlazadas para sellar o cerrar el envase como ilustran las flechas 33 en la Fig. 4 y como se muestra en posición presionada en la Fig. 5B. En un planteamiento, la unión entre las capas 30 y 32 de adhesivo es generalmente suficiente para sellar las capas 30 y 32 entre sí y, en algunos casos, para formar un precinto hermético. En la presente memoria, hermético tiene el significado de un precinto impermeable de forma general al aire. En un ejemplo, el adhesivo sensible a la presión (PSA) seleccionado que forma las capas 30 y 32 puede presentar una resistencia cohesiva o de resistencia al despegado inicial de 78,7 g/cm (200 g/pulgada) a 354,3 g/cm (900 g/pulgada) (*es decir*, gramos por pulgada lineal, gpli) y, en algunos casos, de entre 78,7 g/cm (200 g/pulgada) a 157,7 g/cm (400 g/pulgada), medido mediante el método de ensayo de despegado ASTM D3330/D3330M-04 F. Sin embargo, el fijador 12 cerrable repetidamente puede tener otros valores de resistencia al despegado dependientes de la aplicación específica o ensayo de medición específico. En un aspecto, la resistencia al despegado preferida oscila de 110,2 g/cm (280 gpli) a 315,0 g/cm (800 gpli). Las resistencias al despegado superiores a este nivel (*es decir*, superiores a 354,3 g/cm [900 gpli]) son generalmente demasiado elevadas cuando se usan con determinados envases como para resultar útiles para un envase pelable y cerrable repetidamente puesto que el sustrato puede resultar dañado cuando se rompen las uniones cohesivas a dichas resistencias elevadas. El PSA seleccionado puede tener además una resistencia al despegado posterior (retención de adhesivo) preferiblemente después de cinco operaciones de abertura/cierre de al menos 78,7 g/cm (200 gpli) o, en otros casos, de al menos 30% a 200% del despegado inicial y, como mínimo, de 19,7 g/cm (50 g/pulgada) a 78,7 g/cm (200 g/pulgada), donde los despegados posteriores comprenden la acción de sellar-resellar que tiene lugar después de la abertura inicial del envase 10 y la separación del fijador 12 cerrable repetidamente.

El fijador 12 basado en adhesivo tiene también preferiblemente un nivel de adhesión rápida relativamente bajo que permite minimizar y, preferiblemente, limitar la adhesión del fijador 12 a materiales no deseados (*es decir*, contaminantes) y a superficies, tales como partículas de alimentos, superficies de equipos de conformado, rodillos. En un planteamiento, el adhesivo puede tener un nivel de adhesión rápida a superficies no deseadas no superior a aproximadamente 35 kPa (5 psi) cuando se carga previamente con aproximadamente 2,04 kg (4,5 libras) utilizando el método de ensayo con sonda ASTM D2979. En otro planteamiento, el recubrimiento de PSA puede tener un nivel de adhesión rápida no superior a aproximadamente 103 kPa (15 psi) cuando se carga previamente con aproximadamente 4,5 kg (10 libras). Sin embargo, el nivel de adhesión rápida puede también variar dependiendo del PSA específico y de su aplicación y de la prueba de medición utilizada. Utilizando otras medidas, el fijador 12 basado en adhesivo presenta una adhesión rápida medida con una versión modificada de un ensayo de bola rodante en ASTM D3121 donde la adhesión rápida del adhesivo permite un desplazamiento de bola de 2,54 cm (1 pulgada) a 20,32 cm (8 pulgadas); en algunos casos, un desplazamiento de bola de hasta 35,56 cm (14 pulgadas). El ensayo D3121 modificado se explica más adelante en la presente memoria así como en los ejemplos.

Incluso con unos niveles de adhesión rápida a superficies no deseadas tan bajos, las capas 30 y 32 de adhesivo todavía forman una unión primaria lo suficientemente fuerte con el sustrato 14 de envase que forma los paneles 16 y 18 frontal y posterior, de modo que las capas 30 y 32 de adhesivo no experimentan deslaminación sustancial desde las mismas cuando se abre el envase 10. En un planteamiento, la fuerza de unión primaria de las capas 30 y 32 de adhesivo al sustrato 14 de envase en la interconexión 38 de estas es generalmente mayor que la resistencia al despegado del propio material cohesivo. Por ejemplo, la resistencia al despegado primaria del material cohesivo seleccionado al sustrato de película que forma los paneles 16 y 18 frontal y posterior es mayor que la fuerza de despegado entre las capas 30 y 32 y generalmente superior a 236,2 g/cm (600), en otros casos superior a 354,3 g/cm (900 g/pulgada). En otros casos, superior a 393,7 g/cm (1000 g/pulgada) y, en otros casos, superior a 472,4 g/cm (1200 g/pulgada). En otros casos, la resistencia al despegado primaria puede estar comprendida de 236,2 g/cm (600) a 472,4 g/cm (1.200 g/pulgada) (en algunos casos, de 236,2 g/cm (600) a 354,3 g/cm [900 gpli]). Sin embargo, la resistencia al despegado puede variar también dependiendo del sustrato 14 de envase, el PSA, y otros factores.

Por otra parte, se anticipa además que la unión de interconexión, mecánica o química de los materiales 30 y 32 del adhesivo al sustrato 14 se pueda mejorar mediante construcciones específicas de los materiales 14 de sustrato para aumentar la energía de superficie de unión como se ha descrito de forma general anteriormente en la presente memoria. Como se ha descrito anteriormente, el sustrato 14 puede ser una película en una sola capa o multicapa y, en tal caso, se prefiere que al menos una capa muy interna de la película 14 de sustrato que forma los paneles 16 y 18 frontal y posterior pueda estar compuesta de una mezcla polimérica que contenga etileno-vinil-acetato (EVA) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Cuando también hay presente un aditivo o las partículas de carga promotoras de la adhesión, está presente preferiblemente en al menos esta capa muy interna (*es decir*, capa muy interna de mezcla de EVA/LLDPE) y dispersado por toda ella.

Preferiblemente, el EVA es el componente predominante de la mezcla, en una cantidad de 65% a 90% y el LLDPE es un componente minoritario de la mezcla, de 5% a 25%. Preferiblemente, el sustrato, capa muy interna y/o la capa de mezcla de EVA/LLDPE tendrían bajas concentraciones de aditivos de deslizamiento móviles (añadidos habitualmente al sustrato de envase para obtener un coeficiente de fricción adecuado para procesar el sustrato sobre máquinas de conformado, llenado y sellado). Se apreciará que dichos aditivos pueden incluir cantidades de amidas de ácido graso y se ha descubierto que dichos compuestos pueden afectar a la fuerza de unión de materiales cohesivos al sustrato. En un método, por lo tanto, el sustrato 14 de envase puede tener menos de aproximadamente 1000 ppm de amidas de ácido graso (*es decir*, aditivos de deslizamiento móviles) por toda la capa muy interna o, en algunos casos, por todo el sustrato 14.

Sin pretender imponer ninguna teoría, como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, se cree que las amidas de ácido graso, que son componentes de bajo peso molecular, pueden migrar o aflorar a la superficie del sustrato afectando a la resistencia de la unión entre la superficie del sustrato y los materiales cohesivos. Mientras que el tratamiento de corona o el tratamiento de llama pueden quemar inicialmente las amidas de ácido graso presentes en la superficie del sustrato dando lugar a una buena fuerza de unión inicial del PSA, con el paso del tiempo otras amidas de ácido graso pueden migrar o aflorar a la superficie del sustrato, lo que da lugar a una fuerza de unión reducida a lo largo de un período de validez prolongado. Por lo tanto, es deseable reducir el contenido en amida de ácido graso en el sustrato (ya sea en las capas más internas o en todo el sustrato) hasta niveles inferiores a 1000 ppm, lo que proporciona tanto una buena fuerza de unión inicial como una buena fuerza de unión a largo plazo debido a las pequeñas cantidades de dichas impurezas que afloran a la superficie del sustrato a lo largo del tiempo. De forma alternativa, dichas variaciones en la formulación de sustrato se pueden combinar también con el uso de otros tratamientos de superficie (tratamiento de corona, tratamiento de plasma, tratamiento de llama, y similares) u otros tratamientos, según sea necesario para una aplicación específica.

En un planteamiento, las películas flexibles adecuadas que forman los paneles 16 y 18 frontal y posterior pueden ser una película basada en polietileno con un espesor de 0,013 mm a 0,13 mm (de 0,5 mils/milésimas de pulgada a 5 milésimas de pulgada) y, en algunos casos, de aproximadamente 0,8 mm (3 milésimas de pulgada). Haciendo de nuevo referencia a la Fig. 8 por un momento, se muestra un planteamiento de una película flexible que forma los paneles 16 y 18 frontal y posterior como una película multicapa, coextrudida que incluye una base estructural de una o más capas (se muestran dos) de un polietileno de alta densidad (HDPE) 702 y una capa interior o receptora de adhesivo (tal como la capa sellante anteriormente descrita) de una capa 704 de sellado en caliente de EVA/LLDPE rellena con partículas 706 de carga promotoras de la adhesión. Con este planteamiento, el fijador 12 de adhesivo se aplica a la capa 704 de sellado en caliente de EVA/LLDPE que forma la superficie interior del envase 10.

Como se muestra en la Fig. 8, se espera que las partículas 706 de carga promotoras de la adhesión, que pueden ser de arcilla orgánica, exageradas en tamaño con fines ilustrativos, se dispersen por todo el interior de la capa de EVA/LLDPE o capa sellante 704, y se espera que al menos parte de las partículas de carga promotoras de la adhesión (identificadas como carga 708 en los dibujos), por ejemplo, puedan tener al menos una parte de las mismas expuesta o ligeramente salientes con respecto a una superficie exterior 710 de la capa 704 de EVA/LLDPE, como se proporciona de forma general en la solicitud de número de serie 12/435.768. De forma alternativa, las partículas de carga promotoras de la adhesión pueden no estar expuestas a la superficie 708, sino que pueden crear una superficie exterior más rugosa, que aumenta la superficie específica para la unión al adhesivo. Sin pretender imponer ninguna teoría, las partículas 708 de carga promotoras de la adhesión en la superficie o expuestas desde la superficie combinadas con el tratamiento de corona y/o el uso de determinados vehículos para la carga puede contribuir a la unión del fijador al sustrato, lo que puede proporcionar una unión primaria eficaz al sustrato que es mayor que la resistencia al despegado cohesiva entre las dos capas 30 y 32 de adhesivo. En general, cuando la fuerza de despegado cohesiva era inferior a un valor de aproximadamente 236,2 g/cm (600 g/pulgada) a 354,3 g/cm (900 g/pulgada) entre las dos capas 30 y 32 de adhesivo, no se produjo deslaminación durante ciclos de despegado/resellado repetidos entre el fijador y el sustrato cuando se utilizaron las construcciones de cargas y sellante descritas en la presente memoria. Por lo tanto, la unión primaria de las capas 30 y 32 de adhesivo al sustrato que tiene en su interior las partículas 706 de carga promotoras de la adhesión es superior a 236,2 g/cm (600 gpli) y, en algunos casos, superior a 354,3 g/cm (900 gpli) como se ha descrito anteriormente.

En otros casos y sin pretender imponer ninguna teoría, la unión primaria mejorada entre el adhesivo y el sustrato se puede deber a la difusión del líquido o del adhesivo no curado en huecos, vacíos u otros espacios de las partículas de carga promotoras de la adhesión (como, por ejemplo, el espacio entre las plaquitas de arcilla orgánica) y, especialmente, en dichos huecos, vacío u otros espacios de las partículas de carga que tienen al menos una parte de las mismas expuestas en la superficie del sustrato. Tras la posterior polimerización, el adhesivo líquido difundido forma un adhesivo sólido que se puede entrelazar, unir o enlazar de otro modo a las partículas de carga promotoras de la adhesión para aumentar la unión primaria al sustrato. En otros casos y de nuevo sin pretender imponer ninguna teoría, la unión primaria mejorada también se puede deber a la afinidad de las partes polares del adhesivo por las partículas de carga polares. En general, las partículas de carga son más polares que el sustrato y, por lo tanto, proporcionan una mayor unión a este.

Con el fijador basado en adhesivo y los sustratos descritos en la presente memoria, se puede abrir y cerrar repetidamente un fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo sin deslaminación desde los paneles 16 y 18 situados frente a frente, lo que se puede conseguir en un fijador que es estable a lo largo del tiempo y produce generalmente resultados

repetidos incluso después de deteriorarse o contaminarse con material extraño, tal como migas de comida. Incluso si el fijador basado en adhesivo se contamina con migas de comida o con aceites comestibles, los fijadores basados en adhesivo de la presente invención no sufren una pérdida en las propiedades cohesivas que los haga inutilizables.

5 En un planteamiento, los fijadores adhesivos de la presente invención mantienen una resistencia al despegado cohesiva o de autoadhesión cuando están contaminados con un producto, migas de comida, aceites y similares de entre 19,7 g/cm (50 g/pulgada) a 354,3 g/cm (900 g/pulgada), y presentan una adhesión residual o cohesión residual después del deterioro o contaminación de al menos aproximadamente 20% y, en algunos casos, de aproximadamente 30% a aproximadamente 150% de los niveles de despegado de cohesión previos a la
10 contaminación. En la presente memoria, la adhesión remanente o la cohesión residual es una medida de la resistencia al despegado después del contacto directo de la superficie del adhesivo con las partículas de alimento, con respecto a la resistencia al despegado de un fijador limpio o no contaminado, expresado en porcentaje.

15 El fijador cerrable repetidamente se puede proporcionar de modo que se pueda despegar y resellar al menos de 5 a 10 veces, y preferiblemente más, y siga en cambio manteniendo sus características de baja adhesión rápida y posibilidad de volverlo a sellar. Además, tras entrar en contacto consigo mismo, el fijador cerrable repetidamente puede recuperar todos o algunos de sus valores iniciales de resistencia al despegado. Dependiendo de la formulación final del recubrimiento de adhesivo utilizado, el fijador cerrable repetidamente puede recuperar su resistencia al despegado en tan solo de dos a tres minutos entre ciclos de despegado-resellado. Sin embargo, en algunos casos, pueden ser necesarios períodos de tiempo más largos o más cortos para recuperar la resistencia al despegado entre ciclos de despegado-resellado. En algunos aspectos, la resistencia al despegado del fijador cerrable repetidamente puede aumentar de hecho tras el contacto prolongado entre capas adhesivas situadas frente a frente.
20

25 Volviendo a las Figs. 4-5B, para cerrar el envase 10, los dedos de un usuario (o una operación de cerrado mediante máquina durante operaciones de llenado de envase) presiona los paneles 16 y 18 frontal y posterior en la dirección de las flechas 33 como se muestra en la Fig. 4 para encajar las capas 30 y 32 adhesivas situadas frente a frente para formar una unión cohesiva entre ellas para cerrar de forma sellable el envase 10. Para abrir el envase 10, el usuario o una máquina pueden volver a despegar partes 56 del envase (Fig. 5B) situadas por encima del fijador 12 en direcciones opuestas 57 para despegar la capa 30 de adhesivo desde la capa 32 de adhesivo. En un planteamiento, las capas 30 y 32 se configuran de modo que se puedan cerrar y reabrir muchas veces y, en algunos casos, las capas 30 y 32 preferiblemente tienen suficiente integridad estructural y de ligado para ser abiertas y cerradas aproximadamente de 5 a aproximadamente 10 veces o más. Sin embargo, capas y envases específicos se pueden configurar de modo que se abran y cierren un número indefinido de veces, dependiendo de la configuración, peso del recubrimiento y otros parámetros específicos de las capas cohesivas y del sustrato de envase.
30

35 El envase 10 que tiene un fijador 12 cerrable repetidamente se puede utilizar para almacenar una amplia variedad de artículos alimentarios y no alimentarios. Artículos alimentarios que se pueden almacenar pueden incluir aperitivos, tales como mezclas de frutos secos, frutos secos, semillas, frutas desecadas, cereales, galletas dulces y saladas, patatas fritas y similares, chocolate y productos de confitería. El envase 10 se puede utilizar también para conservar bebidas, queso, carne, cereales, granos de café molidos, postres, comida para mascotas. Otras posibles aplicaciones del envase 10 pueden incluir envases para diversos artículos para los cuales la capacidad de volver a sellar supondrá una ventaja y que permiten múltiples aberturas. Esto puede incluir artículos no alimentarios, tales como tierra abonada, bolsas para sándwich, kits de primeros auxilios, tuercas y tornillos, artículos para oficina, artículos para lavado de ropa, utensilios desechables para comida, CD y/o DVD, juguetes, artículos para modelado, artículos para creación artística y artesanal, artículos eléctricos. Son posibles, por supuesto, muchos otros ejemplos.
40

45 El fijador adhesivo descrito en la presente memoria se puede también utilizar para aplicaciones que no son de envasado como, por ejemplo, para productos de consumo que requieren un fijador reutilizable. Por ejemplo, el fijador de adhesivo se podría utilizar como fijador para pañales desechables, como fijador para artículos tales como zapatillas de deporte, fijadores para aberturas frontales de chaquetas, fijadores para cierres de bolsillos u otros tipos de ropa, fijadores para artículos de oficina o escolares tales como carpetas y portafolios, cierres en tiendas de campaña o mochilas, como etiquetas de repuesto o marcadores para pósters y mapas para materiales educativos/formativos, fijadores para creación artística y artesanal tales como creaciones de álbumes de recortes, fijadores de repuesto para piezas de juegos de sobremesa, o tiras reposicionables para unir productos durante el envío que son fáciles de aplicar y de retirar.
50

55 Haciendo de nuevo referencia a las Figs. 6 y 7, se proporciona un ejemplo de un proceso 500 adecuado que se puede utilizar para aplicar un recubrimiento a un sustrato que lleva el fijador 12 cerrable repetidamente. Para aplicar las capas 30 y 32 al sustrato 14 se puede proporcionar un proceso de recubrimiento con disolvente, grabado, huecograbado, o impresión flexográfica. Se podrá apreciar que también se pueden utilizar otros procesos o métodos de aplicación, según sea necesario para una determinada aplicación. Mediante este planteamiento, el sustrato que lleva el cierre puede ser una película enrollada formando un rodillo que posteriormente se transforma a una máquina de conformado, llenado y sellado para formar el envase.
60

65 En este proceso ilustrativo 500, se puede proporcionar una cantidad de sustrato 14 en un tambor grande o rodillo 502 de película de base, que puede ser una película de una sola capa o multicapa que tiene EVA/LLDPE como capa interior 504 a la que se pueden aplicar los adhesivos. A continuación, se desenrolla la película y se envía a

una primera estación 506 de aplicación en la que se puede aplicar la capa de fijador adhesivo. Por ejemplo, la mezcla de adhesivo líquido se puede aplicar a un primer rodillo grabado o cilindro 510 que transfiere el PSA líquido a un cilindro 512 rodante segundo o de contraste que lleva una imagen o impresión 514 en la configuración, tamaño y forma de la cinta de adhesivo que debe aplicarse a la película. El segundo cilindro 512 transfiere entonces el PSA al sustrato de película móvil para formar una primera cinta del material 516 que contiene PSA sobre la banda. El PSA líquido puede tener propiedades tales como una viscosidad de entre 10.000 mPa.s (cPs) a 50.000 mPa.s (cPs) a temperatura ambiente (20-25 °C), e inferior a 2000 mPa.s (cPs) a 70-75 °C. Cuando se aplica el recubrimiento de PSA líquido puede ser preferible aplicar el recubrimiento de PSA a una temperatura de 71 °C (160 °F), pero puede ser en el intervalo de 30 °C (86 °F) a 88 °C (190 °F).

Después de pasar a través de una sección 520 de horno (que se puede utilizar para aplicar un calentamiento suave para ayudar a hacer fluido el recubrimiento y nivelarlo) la banda 14 se puede enviar a continuación a una estación 521 de curado al UV para curar la capa de fijador aplicada. La estación 521 de UV puede utilizar energía de luz UV con una longitud de onda de 10 nm a 400 nm y a una dosis de energía de entre 100 mJ/cm² a 800 mJ/cm² y, en algunos casos, de 400 mJ/cm² a 730 mJ/cm². Después de curar la capa de recubrimiento líquido se forma en el fijador 12 adhesivo sólido sobre el sustrato 14 de envase. A continuación, si es aplicable para la forma específica del sustrato 14 de envase, el sustrato 14 se puede enrollar en un tambor intermedio o rodillo 522 para almacenarlo o transferirlo a una estación de conformación de envase posterior como, por ejemplo, un proceso 600 de conformación, llenado y sellado como se ilustra de forma general en la Fig. 7.

Haciendo ahora referencia a la Fig. 7, se ilustra una máquina 600 ilustrativa de conformación, llenado y sellado utilizando el rodillo intermedio 522 preparado a partir de una forma del proceso 500 (que se puede etiquetar o marcar con una hendidura hasta un tamaño apropiado antes del proceso 600) para crear una forma de ejemplo de un envase sellado 602. En este ejemplo, se utiliza un proceso con embolsadora o bolsas continuas que envuelve el sustrato 14 alrededor de un tubo 604 de llenado. Una primera unidad 606 de sellado en caliente puede formar una primera junta 607 formada en caliente en la dirección de la máquina. Una segunda unidad 608 de sellado en caliente en la dirección transversal con una herramienta de corte integrada puede formar a continuación segundas y terceras juntas 609 y 611 formadas en caliente en la dirección transversal. Como se muestra en la Fig. 7, la junta 609 está situada debajo de un fijador 613 cerrable repetidamente adhesivo creado como se ha descrito anteriormente, pero la junta 609 puede también estar situada por encima o por encima y por debajo del fijador 613 cerrable repetidamente adhesivo. Finalmente, una herramienta de corte integrada en la unidad 608 de sellado en caliente en la dirección transversal puede cortar el sustrato 14 entre el fijador 613 cerrable repetidamente adhesivo y la junta inferior 611 o un envase adyacente separando así el envase que se acaba de llenar y sellar del siguiente envase que está siendo llenado. Se apreciará que los procesos ilustrativos de las Figs. 6 y 7 son solamente un ejemplo de métodos adecuados de conformado y/o llenado de paquetes que llevan el fijador 12 cerrable repetidamente adhesivo curado al UV. También se pueden utilizar otros métodos de formación según sea necesario para una aplicación específica.

De forma opcional, la mezcla de recubrimiento utilizada para formar el fijador 12 cerrable repetidamente basado en adhesivo y curado al UV puede incluir uno o más aditivos o colorantes inertes para cambiar el aspecto del fijador 12. Por ejemplo, y según un planteamiento, el fijador 12 puede incluir dióxido de titanio. Dichos aditivos opcionales pueden ayudar a identificar las tiras de adhesivo sobre los paneles opuestos al hacer el adhesivo más opaco, lo que puede facilitar que un consumidor pueda volver a sellar el fijador porque el consumidor podrá localizar la cinta del fijador opuesta más fácilmente.

En algunos aspectos, se puede crear un envase según un método 800 y/o un método 900, como se muestra de forma general en las Figs. 9 y 10. En un planteamiento, como se muestra de forma general en la Fig. 9, el adhesivo de baja adhesión rápida, configurado como se ha descrito anteriormente, se aplica 802 a un sustrato de envase en un diseño adecuado para disponer encima el fijador 20 basado en adhesivo. A continuación, se cura 804 el adhesivo de baja adhesión rápida, por ejemplo, mediante curado al UV sobre el sustrato de envase. Una vez aplicado y curado el fijador 20 basado en adhesivo, el sustrato de envase se puede conformar 806 en una construcción específica del envase 10, lo que puede adoptar cualquier forma adecuada, incluida las mostradas en las Figs. 1-3. Una vez formado, el envase 10 se puede llenar, por ejemplo, con productos alimentarios. De forma alternativa, en algunos casos, se puede conformar primero el envase y aplicar sobre él el adhesivo

En otro planteamiento, como se muestra en la Fig. 10, se muestra un método 900 de preparación de un sustrato de envase, que puede ser adecuado para formar un envase más rígido como, por ejemplo, los mostrados en las Figs. 3A-3C. Primero, se puede imprimir o aplicar 902 de otro modo gráficas, recubrimientos, capas y/o contenido alfanumérico sobre diversas superficies interiores o exteriores del sustrato de envase, que puede ser de lámina de cartón. Esto puede incluir la impresión 902 de un lacado de superficie, un recubrimiento de polímero sobre el sustrato de envase como se ha descrito anteriormente. El lacado de superficie o recubrimiento puede incluir la carga como se ha descrito anteriormente si es necesario para mejorar la unión del adhesivo al envase. Esta aplicación se puede realizar mediante cualquier proceso adecuado, incluido un proceso de recubrimiento en tobera lineal, un proceso flexográfico o un proceso de grabado, por ejemplo. A continuación se deja secar 906 la impresión y/o grabado de modo que el adhesivo de baja adhesión rápida, como el que se ha descrito anteriormente, se puede aplicar 906 al sustrato mediante un proceso adecuado como, por ejemplo, un proceso de recubrimiento en tobera lineal, un proceso flexográfico, o un proceso de grabado y similares. A continuación, se cura 908 el adhesivo de baja adhesión rápida. Después del curado, se corta 910 el sustrato de envase

5 obteniéndose una o más piezas preparadas u otra estructura de envase mediante otro dispositivo adecuado como, por ejemplo, una o más matrices, matrices giratorias, láseres y se almacena para un uso posterior. Cuando se desea usar, se transfieren 912 las piezas preparadas a la línea de envasado. De forma alternativa, las piezas preparadas se pueden formar en línea con la línea de envasado. En la línea de envasado, se crea 910 la forma de envase deseada doblando las piezas preparadas en torno a varias líneas de plegado, aplicando adhesivo permanente a las partes que se solapan y adhiriendo una a otra las partes que se solapan. Una vez creado el envase, se puede llenar 916 con uno o más productos como, por ejemplo, productos alimentarios, y cerrarse para el almacenamiento, envío y exposición. A continuación, se envuelven 918 los envases llenos en una película de envolver transparente y se ensamblan y sellan 920 con otros envases envueltos en una bolsa maestra o envase exterior. Múltiples bolsas o envases exteriores se envasan 920 en una o más envolturas y se envían al establecimiento de venta al por menor. De forma alternativa, se puede aplicar el adhesivo de baja adhesión rápida en una etapa posterior del proceso, por ejemplo, después de la etapa 910 de corte a troquel, después de la etapa 914 de conformación y/o después de la etapa 918 de llenado, según se necesite en cada aplicación específica.

15 En otro planteamiento, los adhesivos cerrables repetidamente de baja adhesión rápida descritos en la presente memoria pueden tener valores de adhesión rápida (o, al menos, una percepción de adhesión rápida) y/o energía de superficie sustancialmente similar a la del sustrato de envase sin adhesivo de baja adhesión rápida. Por ejemplo, cuando un cliente toca el adhesivo cerrable repetidamente de baja adhesión rápida, puede tener un nivel de adhesión rápida o al menos un nivel de adhesión rápida perceptible sustancialmente igual que el del sustrato no recubierto o película adyacente al mismo. En un planteamiento, esto puede resultar evidente mediante una prueba de adhesión rápida con bola rodante, en donde los valores de adhesión rápida del adhesivo de baja adhesión rápida son sustancialmente los mismos que los valores de adhesión rápida de la película no recubierta. Por ejemplo, valores de la prueba de adhesión rápida en bola de rodillo (como se describe en los Ejemplos de la presente memoria) para el adhesivo de baja adhesión rápida puede ser de hasta 35,6 cm (14 pulgadas) de desplazamiento de bola. La película no recubierta (es decir, no adhesiva) puede presentar un valor de adhesión rápida a bola de rodillo de 40,6 - 43,2 cm (16-17 pulgadas) (en promedio) de desplazamiento de bola. En algunos casos, los resultados de la prueba de adhesión rápida con bola rodante pueden ser tan solo de 12% a 17% menores que los de la película no recubierta.

30 En otros planteamientos, la similitud de las superficies del adhesivo y de la película no recubierta se puede manifestar por una energía de superficie del adhesivo de baja adhesión rápida que puede ser sustancialmente similar al de la película no recubierta. En un planteamiento, por ejemplo, la energía de superficie del adhesivo de baja adhesión rápida y de la película no recubierta puede ser, en ambos casos, de 36 a 38 dinas/cm y, en otros casos, de 36 dinas/cm.

35 Las ventajas y realizaciones de los fijadores y del envase descritos en la presente memoria se describen de forma más detallada en los siguientes ejemplos. No obstante, las condiciones, diagramas de procesamiento, materiales y cantidades específicos mencionados en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se considerarán innecesariamente limitativos del fijador, envase y métodos. Todos los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

40 **Ejemplos**

Ejemplo 1

45 Se sometieron a ensayo diversas mezclas de oligómeros acrílicos, agentes de control de la adhesión rápida y materiales elastoméricos para analizar su compatibilidad y estabilidad durante el almacenamiento (definiéndose la estabilidad como una mezcla que no forma geles ni se separa de forma visible después de almacenarla 3 días a temperatura ambiente). La Tabla 1 muestra a continuación las combinaciones sometidas a ensayo y los niveles de formulación utilizados.

Tabla 1: Formulaciones de adhesivo sometidas a ensayo de estabilidad

Núm. de muestra	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final						Relación de componente de adhesivo (ACR)	Estabilidad durante el almacenamiento de la mezcla líquida
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Agente para aumentar la adhesión rápida		
	A	B	C	D	E	F	-	Observación al cabo de 3 días
1 (Según la invención)	40	15	45	-	-	-	0,67	Estable, sin geles visibles, sin separación de fases
2 (Comparativo)	-	15	45	-	40	-	0	Estable - pero no se curó porque la ACR era demasiado baja

Núm. de muestra	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final							Estabilidad durante el almacenamiento de la mezcla líquida
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Agente para aumentar la adhesión rápida	Relación de componente de adhesivo (ACR)	
	A	B	C	D	E	F	-	Observación al cabo de 3 días
3 (Comparativo)	40	-	45	15	-	-	0,67	Inestable, porque las fases se separaron: los componentes eran incompatibles
4 (Comparativo)	-	-	45	15	40	-	0	Inestable, porque las fases se separaron y la ACR era demasiado baja
5 (Según la invención)	40	15	25	-	-	20	0,67	Estable, sin geles visibles, sin separación de fases
6 (Comparativo)	40	15	-	-	-	45	0,67	Inestable, porque las fases se separaron: los componentes eran incompatibles
7 (Comparativo)	60	-	-	-	-	40	1,5	Inestable, porque las fases se separaron
8 (Comparativo)	-	-	-	-	60	40	0	Inestable, se formó estructura de tipo gel y la ACR era demasiado baja

Los componentes se identificaron del siguiente modo:

A = aceite de soja epoxidado acrilado (CN 111 US, Sartomer Company, Exton, PA).

B = polibutadieno metacrilado (Ricacryl®35QG, Sartomer Company).

5 C = oligómero de acrilato alifático de adhesión rápida aumentada (CN 3001, Sartomer Company). Este componente comprende una mezcla de un acrilato de uretano alifático y resinas hidrocarbonadas que aumentan la adhesión rápida.

D = copolímero de estireno polibutadieno (Ricon 184, Sartomer Company).

E = oligómero de acrilato uretano alifático con adhesión rápida aumentada (CN 3211, Sartomer Company).

F = agente de adhesión rápida concentrado obtenido a partir de resina aromática poco olorosa y de color claro (PRO 11236, Sartomer Company).

10

$$\text{Relación de adhesivo (ACR)} = \frac{\text{(\% en peso de oligómero acrílico)}}{\text{(\% en peso de elastómero + \% en peso de agente de adhesión rápida)}}$$

15

La estabilidad o compatibilidad de dichos componentes adhesivos puede ser un factor en la fabricación, transporte, almacenamiento en planta y uso de la mezcla de recubrimiento líquido. La estabilidad se evaluó a partir del aspecto y consistencia visuales de la formulación observada después de almacenarla durante un período de 3 días (aproximadamente 72 horas). Se observó que las muestras 1, 2 y 5 de la Tabla 1 proporcionaban mezclas satisfactoriamente visuales de diversos componentes adhesivos que al cabo de 3 días permanecían homogéneos, es decir, los componentes no se separaban o formaban geles de forma visible. Aunque la muestra 2 dio lugar a una formulación estable, este componente de adhesivo tenía una ACR no deseable y no se curó bien (lo que puede verse a continuación a partir de la prueba de curado por frotado con MEC en la Tabla 3, para la muestra 10 formulada de forma similar). Sin embargo, las muestras 1 y 5 proporcionaron mezclas de adhesivo estables que se curaron bien y que tenían también una ACR deseable en el intervalo de 0,5 a 1,5. Las otras mezclas de muestra se separaron, se volvieron demasiado viscosas y/o se gelificaron (*por ejemplo*, la muestra 8 tomó un aspecto de gel en el transcurso de 3 días). La muestra 8 formó un gel, lo que indicaba que la composición formada por el acrilato alifático, o componente E, combinado con el componente F agente de adhesión rápida no era compatible.

20

25

Por lo tanto, para lograr un adhesivo estable apropiado para su uso como se describe en la presente memoria, el adhesivo estable generalmente debe tener uno de los siguientes y, en algunos casos, más de uno de los siguientes

y, en otros casos, todos los siguientes factores: componentes compatibles, curable, ACR deseable y las tres partes componentes presentes (*es decir*, oligómero acrílico, elastómero y agente de control de la adhesión rápida).

Ejemplo 2

5 Partiendo de los resultados iniciales de compatibilidad del adhesivo para las formulaciones estables del Ejemplo 1, estas formulaciones se refinaron de forma adicional para producir cinco formulaciones de recubrimientos adhesivos, las cuales fueron todas estables durante al menos 24 horas como una mezcla de los componentes indicados en la Tabla 2.

10 *Tabla 2: Formulaciones de adhesivo revisadas*

Núm. de muestra	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final							Estabilidad al cabo de 24 horas
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Agente para aumentar la adhesión rápida	Relación de componente de adhesivo (ACR)	
A	B	C	D	E	F	-	-	
9	40	15	45	-	-	-	0,67	Sí
10	-	15	45	-	40	-	0	Sí
11	40	15	20	-	-	25	0,67	Sí
12	50	-	45	5	-	-	1	Sí
13	45	-	45	10	-	-	0,87	Sí

15 Los componentes A - F fueron los indicados anteriormente en el Ejemplo 1. Las muestras 9 y 10 correspondieron a las muestras 1 y 2, respectivamente, del Ejemplo 1. La muestra 11 es una variación de la muestra 5 del Ejemplo 1. Las formulaciones de muestra restantes eran nuevas.

20 Después de mostrar las cinco formulaciones de adhesivo una buena compatibilidad durante al menos un día, las cinco muestras se combinaron con aproximadamente 1% de un fotoiniciador (Esacure® KTO 46, Lamberti Spa, Italia), y se volvieron a analizar. El fotoiniciador estaba comprendido en una mezcla líquida de óxido de trimetibenzoildifenil fosfina, α -hidroxicetonas y derivados de benzofenona. A continuación, se aplicaron las muestras como recubrimiento sobre sustratos que comprendían copolímero de etileno-vinil-acetato (EVA), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) de metaloceno y aproximadamente 12 por ciento de una composición de arcilla orgánica (aproximadamente 57-63% de arcilla orgánicamente modificada y vehículo de polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, PolyOne Corporation, McHenry, IL). En particular, el sustrato de neumático tenía aproximadamente 77% en peso (EVA), aproximadamente 10% en peso de LLDPE de metaloceno y aproximadamente 13% en peso de composición de arcilla orgánica. A continuación, se curaron las muestras después de aplicarlas como recubrimiento sobre los sustratos de película, llevándose a cabo el curado mediante aplicación de radiación UV con tres pasadas bajo una bombilla "D", que es una bombilla de mercurio con haluro de hierro. Una única pasada bajo una bombilla D equivalía aproximadamente a un valor de 75 mJ/cm² a 100 mJ/cm². Después de curar el recubrimiento, la capa de adhesivo curado se evaluó para determinar el grado de curado y la eficacia de la unión a la película.

30 El grado de curado del adhesivo se midió utilizando un ensayo de resistencia al frotado con disolvente denominado ensayo de frotado con metil-etil-cetona (MEC), según ASTM D5204. Un valor de frotado con MEC de 100 frotados dobles o más indicó buenos resultados de curado, lo que indicó que el adhesivo se curó bien y mostró por lo tanto resistencia al frotado con MEC. Los adhesivos mal curados no mostraron mucha resistencia a la MEC (*por ejemplo*, 10 frotados dobles o menos). El ensayo de frotado con MEC se puede ver en la Tabla 3 siguiente.

40 También se analizó la adhesión rápida y el despegado inicial de los adhesivos, y se indicó de forma subjetiva. La adhesión rápida de la capa de adhesivo se observó tocando y el nivel de adhesión rápida se evaluó en una escala de Baja (L), Media (M) y Alta (A). De forma similar, se evaluó la fuerza subjetiva requerida para despegar las muestras a mano en una escala de B, M y A. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de ensayo de curado y adhesión preliminar correspondiente a las formulaciones de la Tabla 2.

Núm. de muestra	Ensayo de frotado con MEC (núm. de frotados dobles)	Ensayo subjetivo de adhesión rápida	Ensayo subjetivo de despegado
9 (Según la invención)	>100	M	M
10 (Comparativo)	~10	M-A	M-A
11 (Según la invención)	>100	M	M

12 (Comparativo)	100 (Turbidez en superficie)	M	M
13 (Comparativo)	100 (Turbidez en superficie)	M-A	M-A

Todas las muestras tenían al menos una adhesión rápida y una resistencia al despegado moderadas. La muestra 10 tenía la máxima adhesión rápida y despegado subjetivos pero el peor curado, como quedó evidenciado por un valor de la prueba de frotado con MEC de aproximadamente 10, lo que mostraba que después de aproximadamente 10 frotados con MEC el adhesivo se había eliminado de la superficie. Las muestras 12 y 13 tenían turbidez después de llevar a cabo el ensayo de frotado con MEC, muy probablemente debido al afloramiento del componente D, el copolímero de estireno polibutadieno, a la superficie cuando se frotó con MEC. Por lo tanto, aunque las muestras 12 y 13 se corresponden con el intervalo de relación de adhesivo deseado, el componente D no resulta compatible con los otros dos componentes y no es por lo tanto un compuesto adhesivo satisfactorio. Era deseable encontrar un adhesivo con un resultado de adhesión rápida subjetivo de nivel medio o bajo, una resistencia al despegado subjetiva media o baja y una prueba de frotado con MEC de 100 frotados dobles o más sin formación de turbidez, que era mínima para las muestras 9 y 11.

Ejemplo 3

Se evaluó la eficacia de curado de las tres variaciones diferentes de una formulación de adhesivo aplicando el adhesivo al mismo sustrato de película descrito en el Ejemplo 2 y curando a continuación de tres formas diferentes; una etapa de curado al UV (“curado UV”) llevada a cabo con un equipo comercial, una etapa de curado con haz de electrones (EB) (“curado EB”) llevada a cabo en un sistema comercial similar al del curado UV pero utilizando tecnología de haz de electrones y un curado EB llevado a cabo en equipo de laboratorio (“EB curado lab”). La Tabla 4 muestra a continuación la formulación de los tres adhesivos sometidos a ensayo. El sistema EB comercial y el sistema EB de laboratorio se compararon debido a los diferentes niveles de energía suministrados por cada uno. El oligómero acrílico es CN 111 US, el elastómero es Ricacryl@3500 y el agente de adhesión rápida CN 3001 es como se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 4: Formulación de adhesivo de muestra

Núm. de muestra	% Proporcionado en la formulación de adhesivo final			
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente para aumentar la adhesión rápida	Relación de componente de adhesivo (ACR)
14 (Comparativo)	69,2	7,7	23,1	2,2
15 (Según la invención)	45	15	40	0,81
16 (Según la invención)	35	15	50	0,53

El “curado UV” comprendió pasar la muestra recubierta bajo una lámpara de UV a aproximadamente 8 m/min (25 pies/min) en aire y con aproximadamente de 2 a 4 pasadas, de modo que la muestra se hizo pasar bajo la longitud de las lámparas de UV de 2 a 4 veces. La energía proporcionada por 1 pasada de la lámpara UV a 8 m/min (25 pies/min) era equivalente a aproximadamente 100 mJ/cm². El “curado EB” en un sistema comercial (Faustel Corporation, Germantown, WI) se llevó a cabo con gas nitrógeno a una velocidad de aproximadamente 38 m/min a aproximadamente 76 m/min (de aproximadamente 125 pies/min a aproximadamente 250 pies/min) con solamente una pasada de aproximadamente 2 Mrad a aproximadamente 2,4 Mrad, y el “curado EB lab” se llevó a cabo también en atmósfera de nitrógeno necesitándose de 6 a 8 pasadas bajo el sistema EB lab, que se accionó a 3 m/min (10 pies/min). La dosis acumulativa para 6-8 pasadas por la unidad EB lab fue de aproximadamente 2 Mrad a aproximadamente 4 Mrad. Se aprecia que se desea un acabado de superficie lisa del fijador adhesivo 12 en algunos casos para una buena resistencia al despegado de la unión adhesivo a adhesivo. Si la superficie del adhesivo 12 es abultada, por ejemplo, con una consistencia de piel de naranja, los fijadores adhesivos 12 tienden a no adherirse bien entre sí. Se observó que las muestras de recubrimiento curadas tenían en cambio acabados lisos y superficies homogéneas. Después del curado de todas las muestras, se analizaron las resistencias al despegado mediante el método F ASTM D3330/D3330M-04. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de resistencia al despegado correspondientes a diferentes procesos de curado (UV frente a haz de electrones)

Núm. de muestra	Resultados de resistencia al despegado					
	Según la invención			Comparativo		
	Resistencia al despegado para curado UV	Núm. de pasadas UV	Resistencia al despegado para curado EB	Núm. de pasadas EB	Resistencia al despegado para curado EB lab	Núm. de pasadas EB lab
14 (Comparativo)	78,7 g/cm (200 gpli)	2	0 g/cm (gpli)	1	39,4 g/cm (100 gpli)	6-8 pasadas

15 (Comparativo)	189,0 g/cm (480 gpli)	3,5	0 g/cm (gpli)	1	78,7 g/cm (200 gpli)	6-8 pasadas
16 (Según la invención)	268,0 g/cm (680 gpli)	4	0 g/cm (gpli)	1	78,7 g/cm (200 gpli)	6-8 pasadas

Se descubrió, de forma sorprendente, que un tratamiento de curado al UV (curado UV) era mejor que los dos curados EB. El curado EB realizado en la línea comercial no mostraba nada de adhesión, *es decir*, una resistencia al despegado de 0 g/cm (0 gpli). El curado EB lab mostraba algo de adhesión, pero las muestras curadas al UV tenían la mejor adhesión de todas.

En términos de los resultados de curado al UV, la muestra 16 tenía una resistencia al despegado aceptable (*es decir*, 268,0 g/cm [680 gpli],) mientras que la muestra 14 tenía una resistencia al despegado menor (*es decir*, 78,7 g/cm [200 gpli]). La menor resistencia al despegado encontrada en la muestra 14 se debe probablemente a la formulación de adhesivo utilizada con la muestra 14, que no coincide con el intervalo deseado de 0,5 a 1,5 (*es decir*, tenía una relación de 2,2).

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que un curado con radiación UV en aire ambiental (de aproximadamente 21% de oxígeno) proporciona un curado desde el fondo de la muestra hasta su superficie debido a la inhibición del oxígeno de radicales libres que curan partes adhesivas adyacentes o próximas a la superficie. Los componentes pegajosos tienen una naturaleza más alifática y, por lo tanto, tienen menor energía de superficie que, por ejemplo, los componentes de tipo éster o de uretano. En algunos casos, los sistemas químicos se autoorganizan hasta alcanzar el menor estado energético posible si se deja el tiempo suficiente. En el caso presente, se cree que la velocidad de curado más lenta del proceso UV permite un tiempo suficiente para que los componentes pegajosos del recubrimiento migren hacia la superficie. En cambio, el proceso de curado EB da lugar a una velocidad de reacción de curado mucho mayor, proporcionando por lo tanto una disposición más aleatoria del polímero donde establece reticulación en la red de polímero creciente de forma demasiado rápida para que se desarrolle una autoorganización significativa inducida por la energía de superficie. Por lo tanto, el curado EB puede tener un diseño de curado opuesto que el proceso con radiación UV, en donde el curado EB se produce normalmente en un entorno purgado con nitrógeno y se puede curar más rápidamente en la superficie y más lentamente cerca del sustrato. Esto puede dar lugar a un comportamiento de adhesivo completamente diferente basado únicamente en métodos de curado diferentes. De forma ordinaria, dicho curado rápido sería deseable, sin embargo, cuando el curado del recubrimiento descrito en la presente memoria como, por ejemplo, un curado rápido es inconveniente porque no permite el tiempo suficiente de transpiración en el proceso para que los componentes del adhesivo se organicen por completo.

Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree además que el tiempo de curado menor del curado con radiación UV permite que las unidades de polímero crecientes se autoorganicen, de modo que las unidades polares del polímero tiendan hacia el sustrato y las unidades no polares hacia la superficie, de modo que tener las unidades no polares cerca de la superficie del sustrato permite que el recubrimiento de adhesivo se una y se pegue a sí mismo. Esto permite que los componentes de adhesivo que tienen una máxima compatibilidad con el sustrato de película se reúnan en la interconexión adhesivo/sustrato, mejorando de ese modo la adhesión de sustrato, que puede ser un factor que contribuya a que no se produzca deslaminación desde la película de sustrato.

Ejemplo 4

Dos fijadores cerrables repetidamente basados en adhesivo según la invención. Se prepararon las muestras 17 y 18 como se indica en la Tabla 6. Se compararon los dos adhesivos de muestra con un fijador adhesivo sensible a la presión estándar (control PSA, muestra 19) obtenido de un envase Seal® de galletas Chips Ahoy de Nabisco utilizando un PSA estándar (Fasson 5700, Avery Dennison Cbrp.; Pasadena, CA);

Tabla 6: Formulaciones de fijador basadas en adhesivo

Muestras	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final				Relación de componente de adhesivo (ACR)
	CN 111 US (oligómero orgánico)	Ricacryl® 3500 (elastómero)	CN 3211 (agente para aumentar la adhesión rápida)	Esacure® KTO46 (fotoiniciador)	
17 (Según la invención)	35	12	50	3	0,56
18 (Según la invención)	35	0	62	3	0,56

El sustrato recubierto comprendía aproximadamente 77,2% de EVA, aproximadamente 10% de LLDPE de metaloceno y aproximadamente 12,8% de composición de carga de arcilla orgánica de mezcla maestra PolyOne 231-615. La mezcla maestra comprende aproximadamente de 57% a aproximadamente 63% de arcilla orgánicamente modificada y un vehículo que contiene MA-LLDPE y polietileno. La muestra 17 se curó en una estación de curado al UV de una energía lumínica promedio de aproximadamente 730 mJ/cm² y una velocidad lineal

promedio de 30,5 m/min (100 pies/min) a una temperatura de horno promedio de 54,4 °C (130 °F). La muestra 18 se curó en la estación de curado al UV de una energía lumínica de aproximadamente 700 mJ/cm² y una velocidad lineal de 30,5 m/min (100 pies/min) a una temperatura de horno promedio de 71,1 °C (160 °F). El adhesivo estándar, control de PSA, ya se había suministrado en una forma final adherida a un envase de galletas (Kraft Foods).

Se llevó a cabo una prueba de contaminación por migas para los tres envases para ver si las partículas de alimentos tenían un impacto negativo en el sellado de su respectivo adhesivo. El procedimiento de ensayo de migas comprendió las siguientes etapas: Se obtuvieron galletas saladas Erst, Triscuit® y se aplastaron utilizando el fondo de un frasco de cristal. La ruptura de las galletas saladas de este modo creó partículas pequeñas que eran representativas de lo que se cabe encontrar en el fondo de una bolsa. A continuación, se colocó un accesorio de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro sobre el adhesivo de la muestra a analizar. Se colocaron aproximadamente 5 gramos de migas en el anillo situado sobre la muestra. La muestra y el anillo se agitaron suavemente hacia adelante y hacia atrás para depositar las migas sobre la superficie de adhesivo del fijador cerrable repetidamente. Se retiró el anillo de la muestra y se agitaron suavemente las migas de la muestra y se desecharon. Se volvió a colocar al anillo sobre el sustrato en su posición original y el área expuesta a las migas se evaluó visualmente para determinar la cantidad de migas retenidas. Se utilizó una escala de puntuación visual de cero a 100, donde cero significaba que no había migas retenidas y 100 significaba que toda la superficie estaba cubierta con migas adheridas. Los resultados de la prueba de migas de galleta salada se muestran en la Tabla 7.

De forma adicional, se evaluó la resistencia al despegado de los adhesivos después de contaminarlos con migas de galleta salada. La resistencia al despegado se midió utilizando un procedimiento de ensayo estándar, ASTM D3330/ D3330M-04 método F, donde la fuerza del enlace adhesivo se evaluó pelando una cara con respecto de la otra y midiendo la resistencia de despegado que había que vencer. Se midieron una resistencia al despegado inicial, una fuerza de despegado posterior después de una contaminación inicial con migas de galleta salada y una segunda resistencia al despegado después de una segunda etapa de contaminación con migas de galleta salada, donde la muestra se contaminó utilizando el mismo procedimiento que con la contaminación inicial. Los resultados correspondientes a las muestras se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de prueba de contaminación con migas

Muestras	Resistencia al despegado inicial (sin contaminación) g/cm (gpli)	Resistencia al despegado después de la primera contaminación g/cm (gpli)	% Resistencia al despegado retenida después de la primera contaminación	Resistencia al despegado después de la segunda contaminación g/cm (gpli)	% Resistencia al despegado retenida después de la segunda contaminación	Evaluación de la contaminación
17	124,0 (315)	65,7 (167)	53%	50,4 (128)	41%	0-10
18	45,7 (116)	63,4 (161)	138%	61,0 (155)	133%	1-10
19 (Control PSA)	196,5 (499)	77,1 (196)	39%	9,8 (25)	5%	60-80

Se puede ver a partir de los resultados que la adhesividad (es decir, la resistencia al despegado) del control de PSA, medida mediante el método de ensayo ASTM D3330/D3330M-04 F, disminuyó hasta el 5% de su valor de fuerza de despegado inicial (es decir, de aproximadamente 197,0 g/cm (500 gpli) a aproximadamente 63,5 g/cm (25 gpli) después de tan solo dos exposiciones a migas de galleta salada. En cambio, las dos muestras 17 y 18 basadas en adhesivo retuvieron al menos aproximadamente 41% de su valor de fuerza de despegado inicial al cabo de dos exposiciones a las migas de galleta salada, mostrando la muestra 18 un aumento en la fuerza de despegado después de la contaminación y tras repetidos cierres y aberturas. De forma adicional, los valores de contaminación visual por migas para las muestras basadas en adhesivo eran de 0 a 10 en comparación con los valores de 60 a 80 correspondientes al control de PSA.

También se llevó a cabo un ensayo de adhesión rápida a bola rodante para las muestras 17, 18 y 19 no contaminadas, que fue una versión modificada del método de ensayo ASTM D3121 y siguió los parámetros del método de ensayo ASTM D3121, salvo que se indique lo contrario. La prueba modificada midió la fuerza con que la superficie del recubrimiento se adhería a materiales no similares, tales como la superficie polar de una bola de vidrio rodante.

El método de la bola rodante incluyó: liberar una bola de vidrio que se colocó cinco centímetros (dos pulgadas) sobre la inclinación estándar especificada en el método ASTM y permitir que la bola se acelerase en descenso por la rampa y rodara por la superficie horizontal de la muestra adhesiva sensible a la presión. La versión del ensayo modificado incluyó el uso de una bola de vidrio en lugar de una bola de metal, teniendo la bola de vidrio un diámetro de aproximadamente 3,2 mm (1/8 pulgadas) y el uso de un punto de liberación acortado de la rampa (es decir, como se ha indicado anteriormente, cinco centímetros [dos pulgadas] sobre la rampa). La adhesión rápida se determinó midiendo la distancia recorrida por la bola a lo largo del adhesivo antes de pararse, comenzando desde el final de la rampa. Una mayor distancia recorrida por la bola rodante indicó una menor adhesión rápida a la superficie polar de la bola de vidrio, e indicó que el recubrimiento tenía menor tendencia a adherirse a los rodillos y a las superficies metálicas de las máquinas de envasado, en comparación con recubrimientos con un menor recorrido de bola rodante que indicaba un mayor nivel de adhesión rápida. Un mayor recorrido de bola rodante puede también estar relacionado con una menor

tendencia a adherirse a las migas de comida. Esta medición se limitó a un máximo de 10,16 cm (4 pulgadas) porque el tamaño de muestra máximo disponible para el ensayo era de 10,16 cm (4 pulgadas)x10,16 cm (4 pulgadas). Los resultados correspondientes a la prueba de adhesión rápida en bola rodante se muestran en la Tabla 8.

5 *Tabla 8: Resultados de prueba de adhesión rápida a bola rodante*

Muestras	Distancia de bola rodante (cm [pulgadas])
17	> 10,2 cm (>4)
18	> 10,2 cm (>4)
19 (PSA-control)	0,32 cm (1/8)

10 A partir de los resultados, se puede observar que las dos muestras 17 y 18 de la invención tenían menor adhesión rápida de superficie que el control, como ponía de manifiesto el hecho de que la bola de vidrio rodase fácilmente por la superficie del fijador cerrable repetidamente y superando los 10,2 cm (4 pulgadas) de longitud de la muestra. En cambio, la bola de vidrio se adhirió al control de PSA de forma casi inmediata después de contactar la superficie del control de PSA, lo que indicaba una superficie de alta adhesión rápida del recubrimiento.

15 Ejemplo 5

Se llevó a cabo una prueba de repetición de despegado para analizar la capacidad de resellado y despegado durante múltiples repeticiones. Se realizaron aproximadamente veinte muestras; las muestras 20 a 35 se realizaron utilizando la formulación de adhesivo de la muestra 17 del ejemplo 4 y las muestras 36 a 38 se realizaron utilizando la formulación de adhesivo de la muestra 18 del ejemplo 4. Las muestras se produjeron en una línea de recubrimiento piloto a escala comercial mediante el proceso de recubrimiento flexográfico. El sistema de recubrimiento adhesivo líquido se precalentó a 20 71 °C (160 °F) y se hizo circular a través de una cámara de rasqueta que se montó en un rodillo cerámico de óxido de cromo grabado. El rodillo grabado (cuya temperatura se mantuvo a 71 °C (160 °F) transfirió el recubrimiento adhesivo líquido a un rodillo de caucho con diseño. El rodillo de caucho con diseño transfirió a su vez el recubrimiento con diseño a la película de sustrato en movimiento (es decir, el proceso ilustrado en la Fig. 6). Después de salir de la estación de recubrimiento, la película se desplazó a lo largo de una sección de horno de 18,2 (60 pies) de longitud. A la salida del 25 horno se colocó un sistema de tratamiento de UV, que consistía en 3 bancos de lámparas de UV. La configuración en línea con la zona de UV situada en el extremo final del horno resultó en la máxima longitud de recorrido entre la estación de recubrimiento en la que se aplicó el material y la estación de curado de UV, que maximizaba la cantidad de tiempo disponible para que el recubrimiento de adhesivo líquido fluyera hacia el exterior y se equilibrara, antes de ser curado formando una red de polímero reticulado. Se cree que, en algunos casos, una superficie de recubrimiento lisa y uniforme contribuye a conseguir el adhesivo deseado con la fuerza de despegado deseada en el adhesivo completamente curado.

Se llevó a cabo una serie de experimentos de recubrimiento. Se varió la velocidad de línea, la temperatura del 35 horno, y el número de bancos de lámparas de UV. El diseño experimental y las observaciones experimentales se resumen a continuación en la Tabla 9. Se determinaron la rugosidad de superficie visual, la resistencia a la MEC, y la separación del adhesivo a lo largo de la línea de unión adhesivo-adhesivo de la muestra antes del ensayo. En general, las muestras producidas a una velocidad de línea de 91 m/min a 152 m/min (de 300 pies/min a 500 pies/min) tenían un aspecto de superficie rugosa y fuerza de despegado subjetiva baja o nula. La medición de fuerza de despegado de estas muestras fue en su mayor parte imposible debido a que las muestras unidas se 40 separaron por sí mismas antes de poder llevar a cabo las pruebas. Las muestras producidas a una velocidad de 36,5 m/min (100 pies/min) tenían un aspecto de superficie lisa y una fuerza de despegado adhesivo a adhesivo moderada. Estas muestras se caracterizaron además utilizando una prueba instrumental de fuerza de despegado como se resume en las Tablas 10 y 11. Únicamente las muestras que no se separaron por sí mismas, como se muestra en la Tabla 9, se sometieron a ensayo en las pruebas de despegado-resellado repetido. Estas fueron las 45 muestras 21,22, 29,30,31,32,35,36 y 38.

Tabla 9: Diseño experimental utilizado para producir muestras para la prueba de repetición de despegado

Núm. de muestra	Núm. de muestra basada en adhesivo	Velocidad de línea (m/min [pies/min])	Temperatura del horno °C (°F)	Núm. de bancos de lámpara de UV	Aspecto de superficie de adhesivo visual	Ensayo de frotado con MEC (núm. de frotados dobles)	Muestras unidas separadas
20	17 (Ex. 4)	152 (500)	38 (100)	3	Muy rugosa	15	Sí
21	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	38 (100)	1	Lisa	100+	No
22	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	38 (100)	3	Lisa	100+	No
23	17 (Ex. 4)	152 (500)	38 (100)	1	Muy rugosa	5	Sí
24	17 (Ex. 4)	91 (300)	38 (100)	2	Muy rugosa	100+	Sí
25	17 (Ex. 4)	152 (500)	54 (130)	2	Muy rugosa	60	Sí
26	17 (Ex. 4)	91 (300)	54 (130)	2	Muy rugosa	100	Sí
27	17 (Ex. 4)	91 (300)	54 (130)	3	Muy rugosa	100	Sí

28	17 (Ex. 4)	91 (300)	54 (130)	1	Muy rugosa	20	Sí
29	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	71 (160)	1	Lisa	100+	No
30	17 (Ex. 4)	91 (300)	71 (160)	2	Ligeramente rugosa	100+	No
31	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	71 (160)	2	Lisa	100+	No
32	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	71 (160)	3	Lisa	100+	No
33	17 (Ex. 4)	152 (500)	71 (160)	1	Muy rugosa	5	Sí
34	17 (Ex. 4)	152 (500)	71 (160)	3	Muy rugosa	100	No
35	17 (Ex. 4)	30,5 (100)	54 (130)	2	Lisa	100+	No
36	18 (Ex. 4)	30,5 (100)	71 (160)	3	Lisa	100	No
37	18 (Ex. 4)	152 (500)	71 (160)	3	Rugosa	100	Sí
38	18 (Ex. 4)	91 (300)	71 (160)	3	Rugosa	100	No

La primera serie de pruebas de despegado se llevó a cabo utilizando intervalos cortos entre despegados, es decir, aproximadamente tres minutos entre un ciclo de despegado-resellado. La Tabla 10 incluye los resultados para esta prueba, donde se proporcionan los promedios de dos muestras sometidas a ensayo para cada condición. Estos resultados se comparan con la muestra 19, el control de PSA del Ejemplo 4.

Tabla 10: Resultados de prueba de despegado-resellado con retardo de 3 minutos

Núm. de despegado	Valor de la resistencia al despegado (gpli)									
	Muestra 19 control de PSA	Muestra 21	Muestra 22	Muestra 29	Muestra 30	Muestra 31	Muestra 32	Muestra 35	Muestra 36	Muestra 38
1	181 (459,8)	114,9 (291,8)	181,8 (461,8)	107,6 (273,3)	58,3 (148)	105 (266,7)	164,3 (417,4)	164,7 (418,3)	107,8 (273,9)	53,9 (136,9)
2	126,3 (320,8)	29,1 (74)	95,3 (242,1)	51,8 (131,6)	12,8 (32,5)	51,1 (129,7)	81,2 (206,3)	77,1 (195,8)	207,6 (527,2)	16,9 (43)
3	108,3 (275)	20,6 (52,4)	80,5 (204,4)	43,9 (111,5)	10,7 (27,1)	44,4 (112,9)	71,2 (180,8)	67,7 (171,9)	178,3 (452,9)	17,6 (44,8)
4	100,3 (254,7)	20,4 (51,8)	72,1 (183,2)	42,4 (107,6)	9,5 (24,2)	41 (104,1)	62,4 (158,6)	55,7 (141,6)	167,2 (424,7)	16,2 (41,1)
5	101,1 (256,9)	19,2 (48,7)	63,7 (161,8)	39,1 (99,2)	9,3 (23,7)	40,3 (102,3)	55,3 (140,5)	50,7 (128,8)	159,3 (404,6)	16,5 (41,8)

La segunda serie de pruebas de despegado se llevó a cabo utilizando una mayor duración de intervalo entre despegados, es decir, de aproximadamente 24 horas entre ciclos de despegado-resellado, para comprender el impacto de un mayor tiempo de contacto adhesivo-adhesivo, teniendo lugar el primer despegado aproximadamente una semana después de prepararse las muestras. Los resultados de la prueba para las muestras de despegado-resellado con retardo prolongado se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11: Resultados de prueba de despegado-resellado con retardo de 24 horas

Núm. de despegado	Valor de la resistencia al despegado (gpli)									
	Muestra 19 control de PSA	Muestra 21	Muestra 22	Muestra 29	Muestra 30	Muestra 31	Muestra 32	Muestra 35	Muestra 36	Muestra 38
1	212,5 (539,8)	106,7 (271,1)	173,9 (441,7)	113,7 (288,8)	58,7 (149,2)	118,9 (301,9)	171,1 (434,7)	170,3 (432,5)	109,2 (277,3)	48,8 (124)
2	205,4 (521,6)	79,5 (202)	142,6 (362,1)	93,9 (238,5)	45,7 (116,2)	57,9 (147)	129 (327,6)	133,3 (338,7)	176,1 (447,4)	42,2 (107,3)
3	202,6 (514,6)	91,8 (233,1)	137,6 (349,6)	97,8 (248,3)	45,6 (115,8)	89,1 (226,3)	117,2 (297,6)	126,6 (321,6)	188,4 (478,5)	41,9 (106,5)
4	216,7 (550,3)	85,9 (218,2)	123,9 (314,8)	87,5 (222,2)	37,6 (95,5)	94,1 (239)	112,8 (286,5)	113,8 (289)	194,4 (493,9)	46 (116,8)
5	223,2 (567)	91,3 (231,9)	112,6 (285,9)	93,3 (236,9)	37,8 (95,9)	88,2 (224)	118,1 (299,9)	110,4 (280,4)	191,9 (487,5)	49,3 (125,1)

Los resultados muestran que las muestras que incluyen formulación de adhesivo de muestra 17 del Ejemplo 4 no presentan la disminución tan pronunciada en la fuerza de despegado que se producía de forma típica con despegados repetidos cuando la duración entre despegados fue de 24 horas (es decir, las muestras 21, 22, 29, 30, 31, 32 y 35 en este ejemplo). Cuando la muestra 17 de adhesivo se dejó en contacto consigo misma durante aproximadamente 24 horas entre despegados, el adhesivo recuperó aproximadamente 85% de su valor de fuerza de despegado original, incluso después de cinco ciclos de despegado-resellado. La muestra 30 tenía valores de fuerza de despegado promedio significativamente

menores en comparación con las otras muestras sometidas a ensayo. Aunque las muestras unidas no se separaron por sí solas, tenían una mala suavidad de superficie debido a la mayor velocidad lineal de 91 m/min (300 pies/min).

5 Además, se descubrió de forma sorprendente que las muestras que incluían formulaciones de adhesivo de la muestra 18 del Ejemplo 4 aumentaron de hecho en valor de fuerza de despegado (*es decir*, la muestra 36 en este ejemplo) con despegados repetidos tanto en los intervalos de tiempo cortos como largos entre ciclos de prueba de despegado, de forma similar a sus resultados de prueba de despegado con contaminación en la Tabla 7, lo que evidencia una completa recuperación de la fuerza de despegado después del resellado. Solamente la muestra 36 mostró un aumento en el valor de la fuerza de despegado. La muestra 36 fue la muestra curada utilizando la menor velocidad de línea, lo que podría haber contribuido a proporcionar una superficie de muestra uniforme y suave (*ver* Tabla 9). La muestra 38 se obtuvo a una mayor velocidad lineal que la muestra 36, dando lugar a una superficie más rugosa, lo que podría ser la causa de que se produjera un descenso en el valor de la fuerza de despegado, así como un valor inicial de la fuerza de despegado bajo.

15 En comparación, el control de PSA mostró una recuperación solamente cuando el intervalo entre despegados fue largo, *es decir*, de 24 horas. Para un intervalo de tiempo más corto, el control disminuyó de hecho en fuerza de despegado, en aproximadamente 40%.

20 En general, para ambas pruebas de despegado-resellado, los mejores resultados correspondieron a las muestras 22, 32, 35 y 36. Estas cuatro muestras estuvieron relacionadas con adhesivos obtenidos con condiciones de procesamiento similares. Por ejemplo, las cuatro muestras tenían velocidades de línea bajas de 30,5 m/min (100 pies/min), con al menos dos o más bancos de lámparas UV encendidos. Los adhesivos que no superaron las pruebas de despegado-resellado probablemente no tuvieron tiempo suficiente para fluir hacia afuera y nivelarse antes del curado al UV.

Ejemplo 6

25 Se llevó a cabo un estudio utilizando las muestras 17 y 18 de adhesivo del Ejemplo 4, Tabla 6 para comprender los efectos de un mayor tiempo de contacto adhesivo a adhesivo en la eficacia de despegado. Se sometieron a ensayo diversas propiedades del adhesivo durante un período de siete semanas incluida la fuerza de despegado inicial subjetiva (*es decir*, baja, media, alta), el aspecto visual tras el despegado, la adhesión rápida subjetiva o la tendencia a pegarse a los dedos (*es decir*, ninguna, baja, media, alta), la durabilidad del recubrimiento (*es decir*, la prueba de resistencia al disolvente MEC ASTM D5204) y el despegado instrumentalizado (*es decir*, 5 despegados consecutivos repetidos en la misma muestra en intervalos de aproximadamente 3 minutos utilizando el método ASTM D3330/ D3330M-04 F; se sometieron a ensayo dos pruebas y se promediaron) todas ellas para diversos tiempos de contacto adhesivo a adhesivo. Los adhesivos se recubrieron sobre los mismos sustratos de película que se utilizaron en el Ejemplo 2. La Tabla 12 muestra a continuación los resultados de envejecimiento para la muestra 17. La Tabla 13 muestra a continuación los resultados de envejecimiento para la muestra 18.

Tabla 12: Resumen del estudio de envejecimiento de la muestra 17.

Prueba realizada	Día 0	Día 3	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
Fuerza de despegado inicial subjetiva	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Cambio en aspecto después del despegado	Sin cambio en el aspecto del adhesivo	Blanqueo irregular de superficie							
Adhesión rápida subjetiva	Baja	Baja	Baja	Baja	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
Frotado con MEC (número de frotados dobles)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
1 ^{er} despegado prom. g/cm (g/pulgada)	217,7 (553)	223,2 (567)	220,1 (559)	217,7 (553)	182,3 (463)	236,2 (600)	127,2 (323)	198,8 (505)	233,1 (592)
2 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	145,7 (370)	150 (381)	148,4 (377)	150,4 (382)	135 (343)	147,6 (375)	94,9 (241)	122,4 (311)	137 (348)
3 ^{er} despegado prom. g/cm (g/pulgada)	133,5 (339)	139,4 (354)	136,6 (347)	142,1 (361)	131,1 (333)	138,6 (352)	89,8 (228)	118,1 (300)	131,9 (335)
4 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	125,2 (318)	134,6 (342)	133,9 (340)	133,1 (338)	129,9 (330)	128,3 (326)	91,3 (232)	115 (292)	128,3 (328)
5 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	122,4 (311)	126,8 (322)	128,3 (326)	127,2 (323)	122,4 (311)	116,9 (297)	89 (226)	109,1 (277)	124,8 (317)

Prom. Resistencia al despegado g/cm (g/pulgada) de 5 despegados	148,8 (378)	154,7 (393)	153,5 (390)	153,9 (391)	140,2 (356)	153,5 (390)	98,4 (250)	132,7 (337)	151,2 (384)
---	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	-------------

Tabla 13: Efecto del tiempo de contacto adhesivo/adhesivo en la eficacia de despegado repetido (muestra 18)

Prueba realizada	Día 0	Día 3	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
Fuerza de despegado inicial subjetiva	A+	A	A	A	A	A	A+	A+	A+
Cambio en aspecto después del despegado	Sin cambio en el aspecto del adhesivo	Daño de superficie							
Adhesión rápida subjetiva	Baja	Baja	Baja	Baja	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
Frotado con MEC (núm. de frotados dobles)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
1 ^{er} despegado prom. g/cm (g/pulgada)	307,5 (781)	322,4 (819)	310,2 (788)	315 (800)	371,7 (944)	328 (833)	322,4 (819)	333,1 (846)	379,1 (983)
2 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	204,3 (519)	230,7 (588)	223,2 (587)	232,3 (590)	263 (668)	148,4 (377)	226,8 (576)	244,9 (622)	218,9 (556)
3 ^{er} despegado prom. g/cm (g/pulgada)	172,4 (438)	190,9 (485)	200,8 (510)	204,3 (519)	168,5 (428)	92,1 (234)	172 (437)	190,9 (485)	86,8 (218)
4 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	157,1 (399)	155,9 (396)	160,2 (407)	181 (409)	40,2 (102)	42,1 (107)	126,8 (322)	90,2 (229)	41,3 (105)
5 ^o despegado prom. g/cm (g/pulgada)	152 (386)	140,9 (358)	135 (343)	142,1 (361)	25,2 (64)	28 (66)	98,8 (251)	52,8 (134)	28,7 (73)
Prom. Resistencia al despegado g/cm (g/pulgada) de 5 despegados	198,8 (505)	208,3 (529)	205,9 (523)	211 (536)	173,6 (441)	127,2 (323)	189,4 (481)	182,3 (463)	150,8 (383)

- 5 Debe observarse que el valor de resistencia al despegado promedio fue un promedio de cinco despegados repetidos de la misma muestra que se despegaron de forma consecutiva en intervalos de aproximadamente tres minutos. Por lo tanto, se determinó el primer despegado y se registró el valor de la resistencia al despegado, y se reselló la muestra de fijador cerrable repetidamente. Cuando habían pasado tres minutos, el fijador cerrable repetidamente se volvió a despegar y se registró la fuerza de despegado. Se repitió el proceso hasta haberse realizado cinco despegados.
- 10 Los resultados de la prueba de la fuerza de despegado subjetiva, la adhesión rápida subjetiva y el frotado con MEC fueron todos buenos para las muestras 17 y 18 independientemente de la duración del contacto adhesivo a adhesivo. Los valores de la fuerza de despegado (*es decir*, los despegados inicial y posterior sobre la misma muestra) permanecieron constantes para la muestra 17 independientemente de la duración del contacto adhesivo a adhesivo para el intervalo de cero días a 7 semanas. La muestra 17 mostró un ciclo de despegado-resellado mucho más consistente que la muestra 18. Después del despegado inicial de la muestra 17, la pérdida de fuerza de unión adhesivo a adhesivo representada por la pérdida en la resistencia al despegado tras posteriores despegados fue generalmente inferior a aproximadamente 10% por despegado posterior y fue constante independientemente del tiempo de contacto adhesivo a adhesivo.
- 15 Comenzando en la semana 3 hubo un cambio visible en la muestra 17 y en la 18 (blaqueamiento perceptible y aumento en la opacidad) después de despegar las muestras envejecidas. Se cree que este cambio visible pone de manifiesto una deformación de superficie microscópica del adhesivo debido a fuerzas que actúan sobre la superficie del adhesivo durante el despegado manual o instrumentalizado. La deformación de superficie no afecta a las características de eficacia críticas del adhesivo (*es decir*, la adhesión rápida o resistencia al despegado). Al final, la muestra 17 dio resultados ligeramente mejores, con su resistencia al despegado aumentando a lo largo del tiempo, *es decir*, recuperando la resistencia al despegado, o manteniendo de forma general aproximadamente una pérdida de despegado del 10% entre despegados seguidos.
- 20
- 25

30

Ejemplo 7

La muestra 17 de fijador cerrable repetidamente basado en adhesivo de la invención del ejemplo 4 se comparó con fijadores cerrables repetidamente basados en adhesivo de la invención, las muestras 39 y 41, que tenían las formulaciones indicadas en la Tabla 14.

Tabla 14: Formulaciones de fijador basadas en adhesivo

Muestras	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final						Relación de componente de adhesivo (ACR)
	CN 111 US (oligómero orgánico)	Ricacryl® 3500 (elastómero)	CN 3211 (agente para aumentar la adhesión rápida)	BR 144 US (oligómero orgánico)	CN 2302 (oligómero orgánico)	Esacure® KTO46 (fotoiniciador)	
17 (Según la invención)	35	12	50	0	0	3	0,56
39 (Según la invención)	27	0	50	20	0	3	0,94
40 (Según la invención)	35	3	39	20	0	3	1,31
41 (Según la invención)	15	0	0	20	17	3	1,16

- 10 El componente BR 144 se identifica como un oligómero acrílico (BR 144, Bomar Specialties Company, Torrington, CT). El componente CN 2302 se identifica también como un oligómero acrílico (CN 2302, Sartomer Company). Las tres muestras, 39 a 41, que han incorporado el oligómero acrílico BR 144, con muestras 39 y 40 que tienen dos oligómeros acrílicos y la muestra 41 con tres oligómeros acrílicos presentes en la formulación.
- 15 Los adhesivos se recubrieron sobre los mismos sustratos de película que se utilizaron en el Ejemplo 2. Las muestras 39 a 41 se curaron en una estación de curado al UV que tenía una velocidad de línea de aproximadamente 7,6 m/min (5 pies/min) y tres pasadas bajo las lámparas de UV totalizando de aproximadamente 400 mJ/cm² a aproximadamente 600 mJ/cm².
- 20 Se analizó la durabilidad del recubrimiento de los cuatro adhesivos (es decir, la prueba de resistencia al disolvente MEC ASTM D5204) así como la resistencia al despegado inicial utilizando el método ASTM D3330/D3330M-04 F. También se llevó a cabo una prueba de adhesión rápida en bola de rodillo, que fue una versión modificada del método ASTM D3121 como se describe en el Ejemplo 4, salvo que el tamaño de muestra disponible para la prueba fue de aproximadamente 6,35 centímetros (2,5 pulgadas) de anchura por
- 25 aproximadamente 17,78 centímetros (7 pulgadas) de longitud. Estos resultados se indican en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados de prueba de curado y adhesión preliminar correspondiente a las formulaciones de la Tabla 14.

Muestras	Prueba de frotado con MEC (núm. de frotados dobles)	Resistencia al despegado inicial - 1 en g/cm (gpli)	Resistencia al despegado inicial - 2 en g/cm (gpli)	Fuerza de despegado inicial promedio en g/cm (gpli)	Distancia de bola rodante cm (pulgadas)
17	>100	72,4 (184)	75,2 (191)	74,0 (188)	3,8 (1,5)
39	>100	275,0 (698)	288,6 (733)	282,0 (716)	15,2 (6,0)
40	>100	134,3 (341)	131,1 (333)	132,7 (337)	>18 (>7,0)
41	>100	132,3 (336)	113,8 (289)	123,2 (313)	>18 (>7,0)

- 30 La resistencia al despegado inicial, *es decir*, el despegado inicial llevado a cabo en condiciones de laboratorio, aumentó para las nuevas formulaciones en aproximadamente 30%-300% en comparación con la muestra 17, que tenía solamente un componente oligómero acrílico. La distancia de adhesión rápida de la bola rodante aumentó para las nuevas formulaciones en más de 300% en comparación con la muestra 17.
- 35 A partir de los resultados, se puede ver que las nuevas formulaciones que tenían dos o más oligómeros acrílicos tenían una eficacia mejorada en comparación con la muestra 17, como quedaba mostrado por la prueba de la bola rodante y la prueba de resistencia al despegado. Todas las muestras tenían excelentes velocidades de curado, como mostraba la prueba de frotado con MEC. En particular, todas las nuevas formulaciones de muestra, es decir, las muestras 39 a 41 tenían una menor adhesión rápida de superficie que la muestra 17 y, en particular, las muestras 40 y 41 tenían incluso una menor adhesión rápida de superficie, como indicó el hecho de que la bola de vidrio rodase fácilmente por la superficie del fijador cerrable repetidamente y más allá de la muestra de 17,78 centímetros (7 pulgadas) de largo.
- 40

Ejemplo 8

Se sometieron a diversos ensayos de despegados repetidos cuatro fijadores cerrables repetidamente basados en adhesivo de la invención del ejemplo 7. Las muestras se despegaron inicialmente y se abrieron y la fuerza de despegado se midió en gramos por centímetro (g/cm) (gramos por pulgada lineal (gpli)) utilizando el método de ensayo ASTM D3330/D3330M-04 F y a continuación se resellaron durante tres minutos y se repitió el despegado. Se repitió el sellado-resellado cada tres minutos hasta obtenerse diez puntos de datos. Los resultados se presentan en la Tabla 16 siguiente.

Tabla 16: Prueba de retardo de despegado de tres minutos

Repetición del despegado	Resultante al despegado promedio g/cm (gpli)			
	17 (Según la invención)	39 (Según la invención)	40 (Según la invención)	41 (Según la invención)
1	284 (721,4)	146,1 (371)	279,5 (710)	153 (388,6)
2	206,9 (525,5)	193,9 (492,4)	197,6 (501,8)	203,6 (517,2)
3	188,1 (477,8)	187,8 (477,1)	191,3 (485,8)	174,2 (442,5)
4	174,6 (443,6)	186,7 (474,2)	180,7 (459,1)	152,2 (386,7)
5	166,5 (423)	188,2 (478,1)	177 (449,6)	136,3 (346,3)
6	154,7 (392,9)	189 (480)	169,4 (430,2)	123,5 (313,7)
7	147,4 (374,5)	190 (482,5)	162 (411,5)	116,3 (295,4)
8	138,8 (352,6)	198,7 (504,7)	156,5 (397,4)	100,7 (255,9)
9	130,9 (332,6)	193,6 (491,6)	150,1 (381,2)	88,3 (224,3)
10	128,6 (326,6)	193 (490,3)	150 (380,9)	80,4 (204,3)

Ejemplo 9

Se repitió la prueba de retardo al cabo de 24 horas utilizando las mismas muestras de la invención del Ejemplo 7. Las muestras se despegaron inicialmente y se abrieron y se midió la fuerza de despegado requerida. A continuación, se resellaron las muestras y se dejaron reposar durante 24 horas en un entorno controlado a 22,2 °C (72 °F) y a una humedad relativa (HR) del 50% hasta que se volvieron a despegar y se volvieron a abrir. Esto se repite hasta que se haya acumulado un total de cinco puntos de datos, o bien durante un período de cinco días. Los resultados se presentan en la Tabla 17 siguiente.

Tabla 17: Prueba de retardo de despegado de 24 horas

Muestras	Fuerza de despegado g/cm (gpli)				
	Despegado inicial, día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
17 (Según la invención)	278,8 (708,1)	242,6 (616,1)	229,3 (582,3)	228,1 (579,4)	257,3 (653,6)
39 (Según la invención)	218,7 (555,5)	252,6 (641,6)	271,7 (690)	296,2 (752,4)	257,1 (653)
40 (Según la invención)	319,6 (811,7)	294,7 (748,6)	262,2 (666)	242 (614,7)	215,3 (546,9)
41 (Según la invención)	184,7 (469,2)	202,2 (513,6)	203,5 (516,8)	198,1 (503,2)	188,6 (479)

Las cuatro muestras mantuvieron su eficacia de despegado durante el período de prueba de cinco días, sin que ninguna muestra diera un valor inferior a 157,4 g/cm (400 gpli) en ninguno de estos días de prueba. Para las muestras 39 y 41 de hecho la fuerza de despegado aumentó y recuperaron la fuerza de despegado inicial o aumentó la fuerza de despegado durante el período de prueba. Por lo tanto, dejar que dichas muestras permanezcan selladas durante un período de al menos 24 horas permite que dichas muestras recuperen o aumenten su adhesividad.

Ejemplo 10

En el ejemplo 10, se llevó a cabo una prueba similar al ejemplo 9 utilizando las cuatro muestras descritas en el ejemplo 7. Sin embargo, después de cada abertura por despegado el área de adhesivo se puso en contacto con granos de café enteros, se reselló, y se dejó cerrado durante 24 horas, y se volvió a despegar.

Después de cada abertura por despegado, se colocaron granos de café en la superficie del adhesivo y se retiraron en menos de cinco minutos. Las muestras se resellaron y se dejaron reposar durante 24 horas en un entorno controlado a 22 °C (72 °F) y a una HR del 50% hasta que se volvieron a despegar y se volvieron a abrir. Esto se repite hasta que se haya acumulado un total de cinco puntos de datos, o bien durante un período de cinco días. Los resultados se presentan en la Tabla 18 siguiente.

Tabla 18: Prueba de retardo de 24 horas después de la contaminación con granos de café

Muestras	Fuerza de despegado g/cm (gpli)				
	Despegado inicial, día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
17 (Según la invención)	273,6 (695)	199,6 (507)	166,2 (422,1)	135,6 (344,3)	106,9 (271,5)
39 (Según la invención)	247 (627,3)	254,7 (647)	224,9 (571,2)	180,6 (458,6)	116,1 (294,9)
40 (Según la invención)	303,3 (770,4)	215,9 (548,3)	162,2 (412,1)	128,9 (327,3)	90,7 (230,4)
41 (Según la invención)	199,6 (506,9)	187,4 (476,1)	150,4 (382)	117,4 (298,3)	83,1 (211,1)

- 5 Aunque los datos muestran un ligero descenso en la resistencia al despegado, los valores de despegado continuando siendo superiores a 78,7 g/cm (200 gpli) después de cinco ciclos de despegado/contaminación con granos de café enteros.

Ejemplo 11

- 10 Se efectuó una prueba de adhesión rápida con bola rodante como se describe en el ejemplo 4 sobre película sin adhesivo para compararla con los valores de la adhesión rápida del adhesivo de baja adhesión rápida. Los resultados se proporcionan en la Tabla 18 siguiente. El rodillo 3 de la muestra 1 experimentó un cambio muy pronunciado poco después de entrar en contacto con la película.
- 15 *Tabla 18: Prueba de adhesión rápida con bola rodante sobre película no recubierta*

Muestra	1	2
Rodillo núm. 1	16,75	15,875
Rodillo núm. 2	18	18
Rodillo núm. 3	10,875	14,25
Rodillo núm. 4	17,25	18,125
Rodillo núm. 5	20,25	19,875
Rodillo núm. 6	15	
PROMEDIO	16,35	17,23

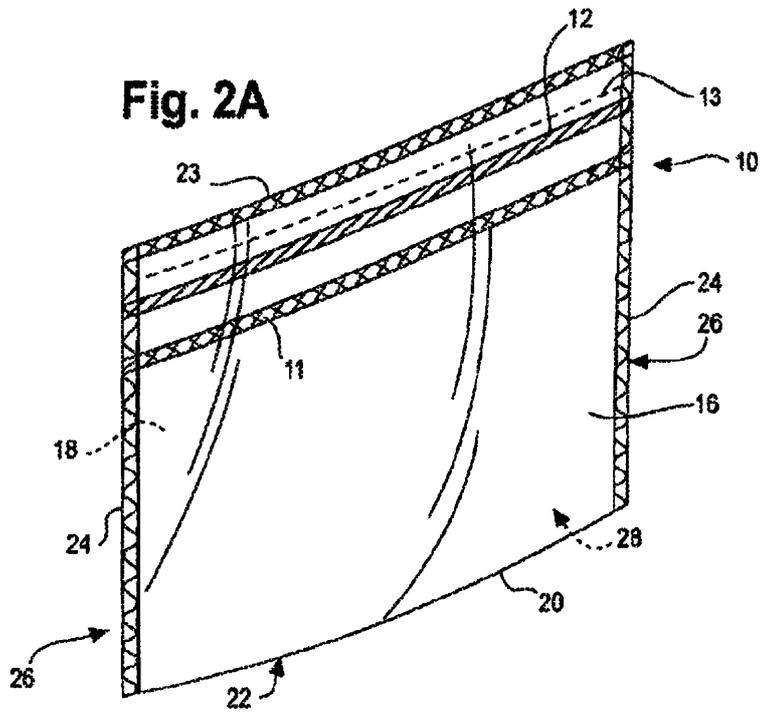
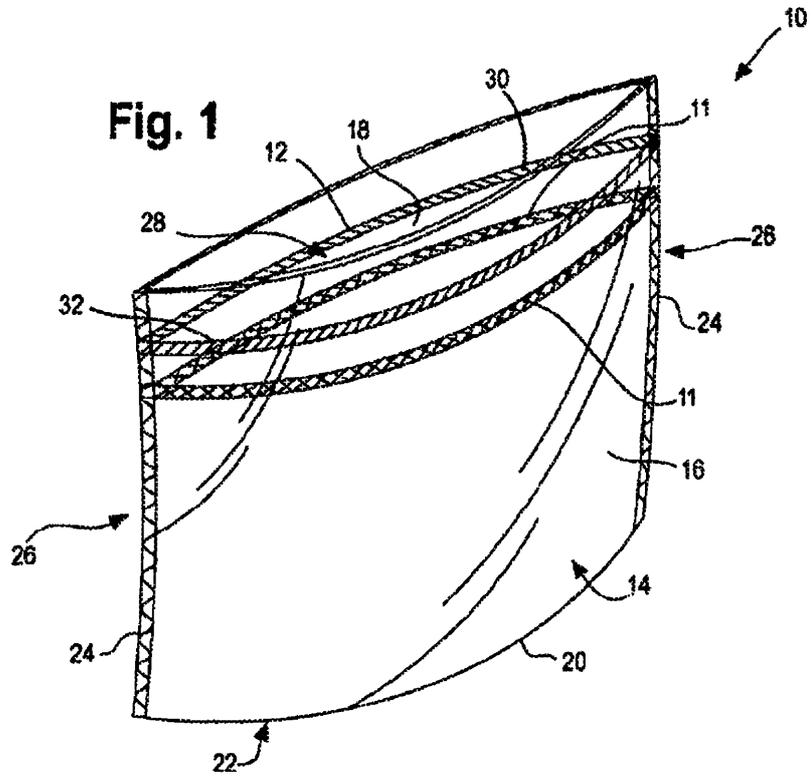
REIVINDICACIONES:

1. Una base polimérica con un adhesivo curado al UV adherido aplicado a la misma que comprende:
 - 5 un sustrato polimérico que tiene una cantidad de partículas de carga promotoras de la adhesión dispersadas por al menos una parte del mismo;

un adhesivo curado al UV de baja adhesión rápida que tiene un valor de adhesión rápida medida con bola rodante de 10,2 a 35,6 cm (de 4 a 14 pulgadas), medida utilizando el método de ensayo modificado

 - 10 ASTM D3121, en donde la prueba modificada utiliza una bola de vidrio que tiene un diámetro de 3,2 mm (1/8 pulgadas) y un punto de liberación de 50,8 mm (dos pulgadas) sobre la rampa, teniendo el adhesivo curado al UV de baja adhesión rápida aplicado al sustrato polimérico las partículas de carga promotoras de la adhesión dispersadas en al menos una parte del mismo; y
 - 15 al menos una parte de las partículas de carga promotoras de la adhesión están situadas en una interconexión del sustrato polimérico y del adhesivo de baja adherencia curado al UV eficaz para formar una fuerza de unión del adhesivo de baja adhesión rápida curado al UV al sustrato polimérico de al menos 236,2 g/cm (600 gramos por pulgada lineal),
 - 20 en donde el sustrato polimérico incluye al menos una capa sellante sobre una superficie exterior del mismo, incluyendo la capa sellante las partículas de carga promotoras de la adhesión dispuestas en la misma y configuradas de modo que al menos una parte de ellas interaccionan con el adhesivo curado al UV para formar la fuerza de unión.
- 25 2. La base polimérica de la reivindicación 1, en donde la capa sellante incluye una mezcla de etileno-vinilacetato (EVA), polietileno y una composición de carga que incluye las partículas de carga promotoras de la adhesión y una resina de vehículo polimérica.
- 30 3. La base polimérica de la reivindicación 2, en donde la resina de vehículo polimérica es un polietileno injertado con anhídrido maleico y donde el EVA forma una fase continua con el polietileno, las partículas de carga, y el polietileno injertado con anhídrido maleico como una fase discontinua dispersada dentro de la fase continua, de forma opcional en donde la parte de anhídrido maleico tiene afinidad por la carga promotora de adhesión.
- 35 4. La base polimérica de la reivindicación 2 o 3, en donde la capa sellante incluye de 60 a 80 por ciento en peso de EVA, de 5 a 20 por ciento en peso de polietileno y de 3 a 20 por ciento en peso de composición de carga.
5. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa sellante incluye de 0,5 a 20 por ciento en peso de las partículas de carga promotoras de la adhesión.
- 40 6. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de carga promotoras de la adhesión se seleccionan del grupo que consiste en arcilla, filosilicatos, carbonato de calcio, montmorilonita, dolomita, talco, mica y mezclas de los mismos.
- 45 7. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de carga promotoras de la adhesión son montmorilonita modificada con tensioactivos de sal de amonio, de forma opcional en donde se suministra una resina de vehículo de polietileno injertado con anhídrido maleico a la montmorilonita orgánicamente modificada.
- 50 8. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato polimérico incluye 1000 ppm o menos de imidas de ácido graso.
9. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato polimérico incluye una película multicapa que incluye una o más capas poliméricas de soporte y una capa sellante exterior que incluye en su interior partículas de carga promotoras de la adhesión, el adhesivo curado al UV aplicado a la
- 55 capa sellante y las partículas de carga promotoras de la adhesión dispuestas y configuradas de modo que al menos una parte de las mismas interacciona con el adhesivo curado al UV para formar la fuerza de unión.
- 60 10. La base polimérica de la reivindicación 9, en donde la una o más capas de soporte poliméricas incluyen una o más capas de polietileno.
- 65 11. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato polimérico incluye un estratificado que tiene un componente de lámina de cartón, de forma opcional en donde el componente de lámina de cartón incluye una capa de polímero sobre el mismo, donde la capa de polímero incluye las partículas de carga promotoras de la adhesión.

- 5
12. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato polimérico que tiene las partículas de carga promotoras de la adhesión dispersadas en su interior aumenta la energía de superficie del sustrato polimérico sobre el mismo sustrato polimérico sin las partículas de carga promotoras de la adhesión, con la energía de superficie aumentada a un nivel eficaz para la formación de la fuerza de unión.
 13. La base polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el adhesivo curado al UV de baja adhesión rápida se deposita en espacios formados en al menos una parte de las partículas de carga promotoras de la adhesión; y/o en donde la al menos una parte de las partículas de carga promotoras de la adhesión se exponen a una superficie del sustrato polimérico.



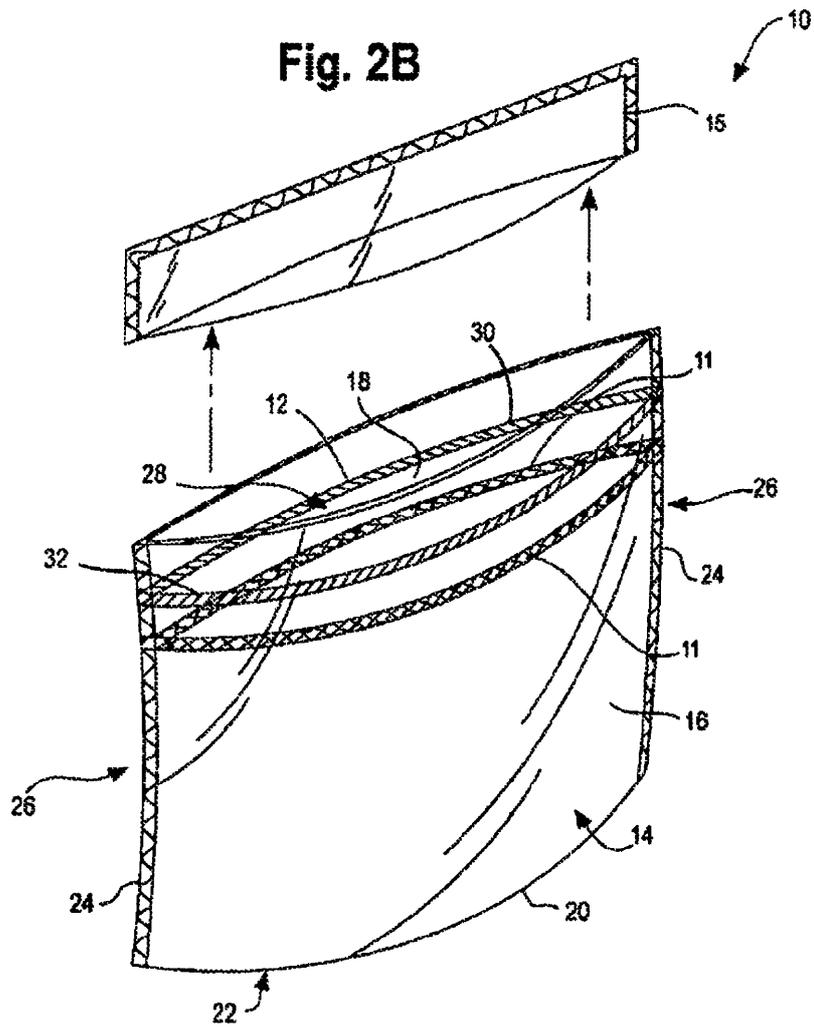


Fig. 3A

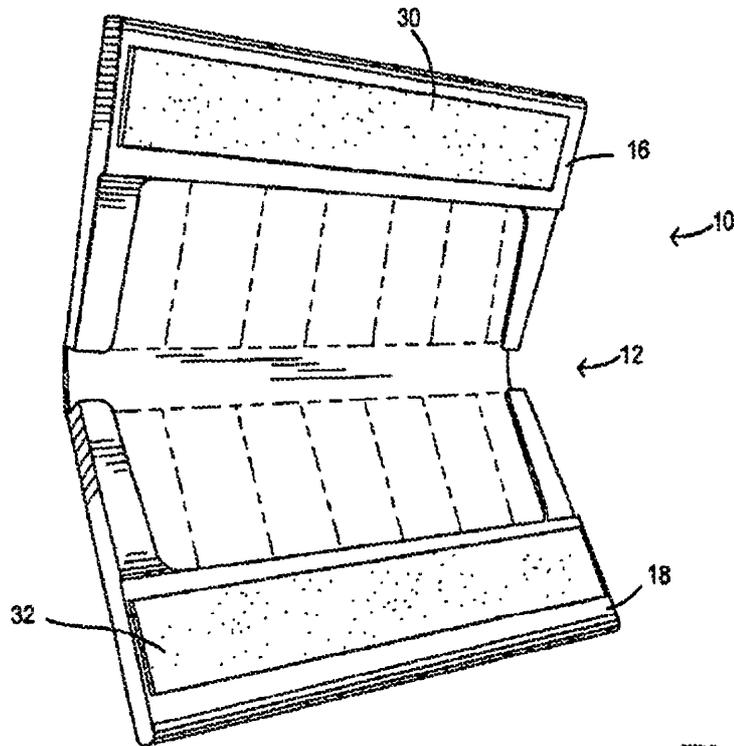


Fig. 3B

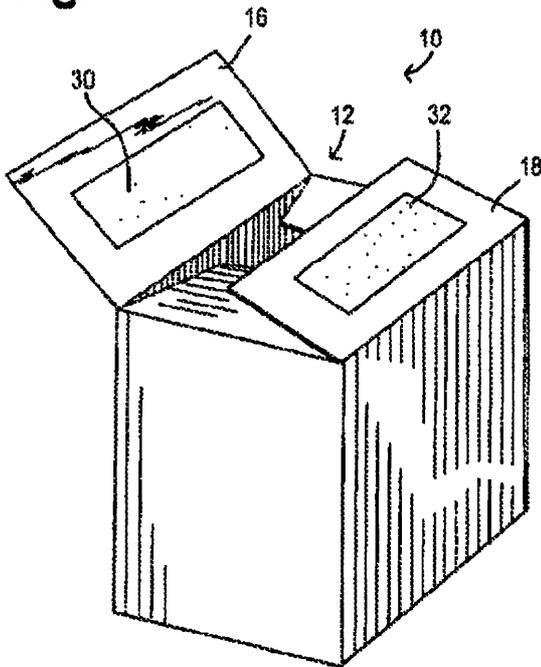


Fig. 3C

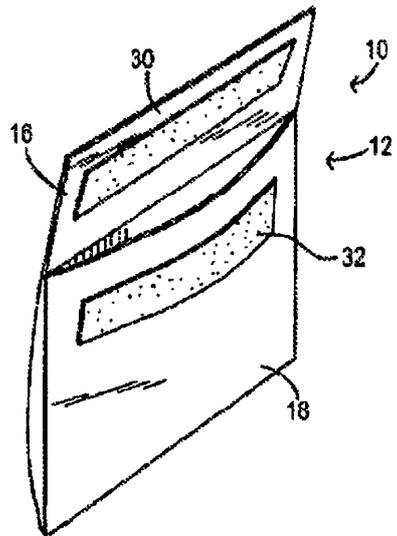
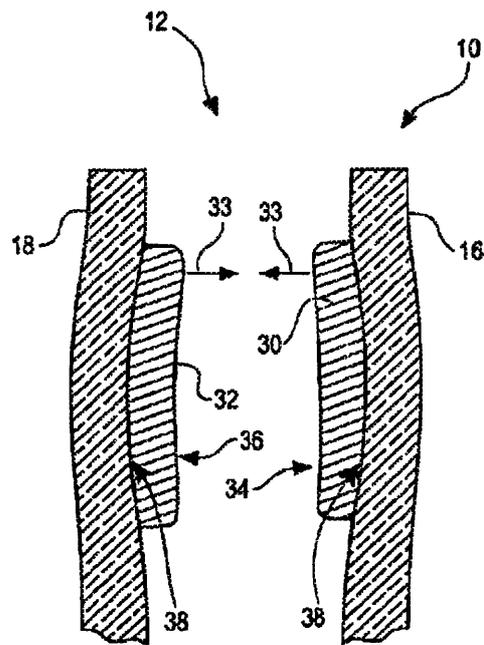
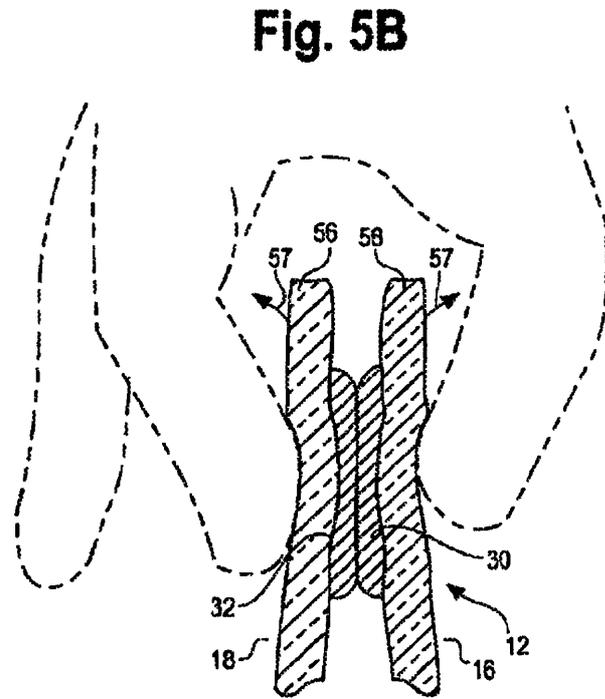
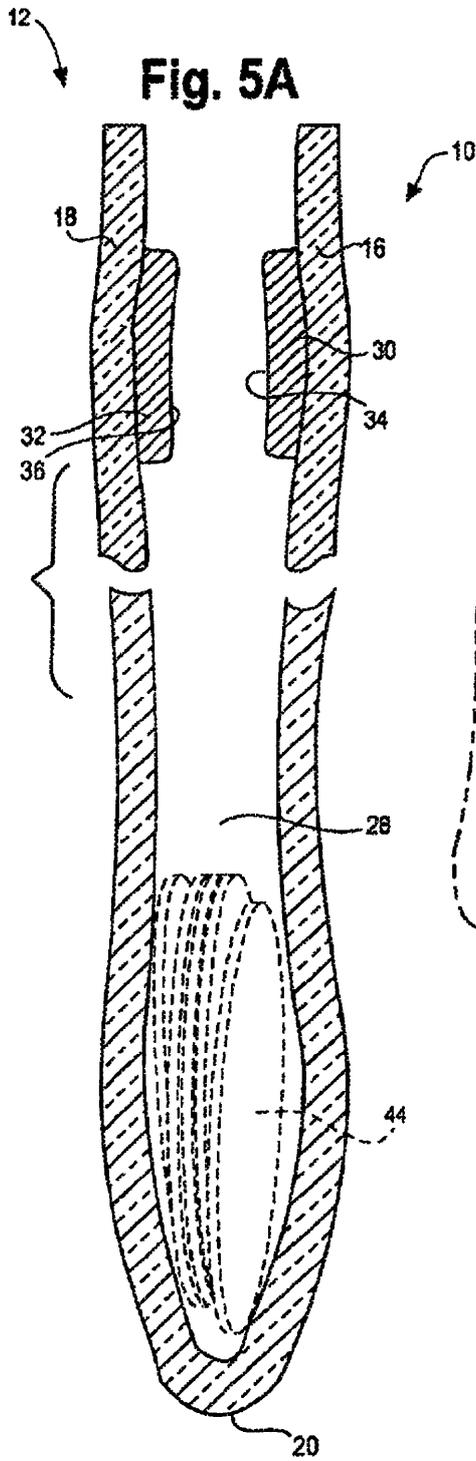


Fig. 4





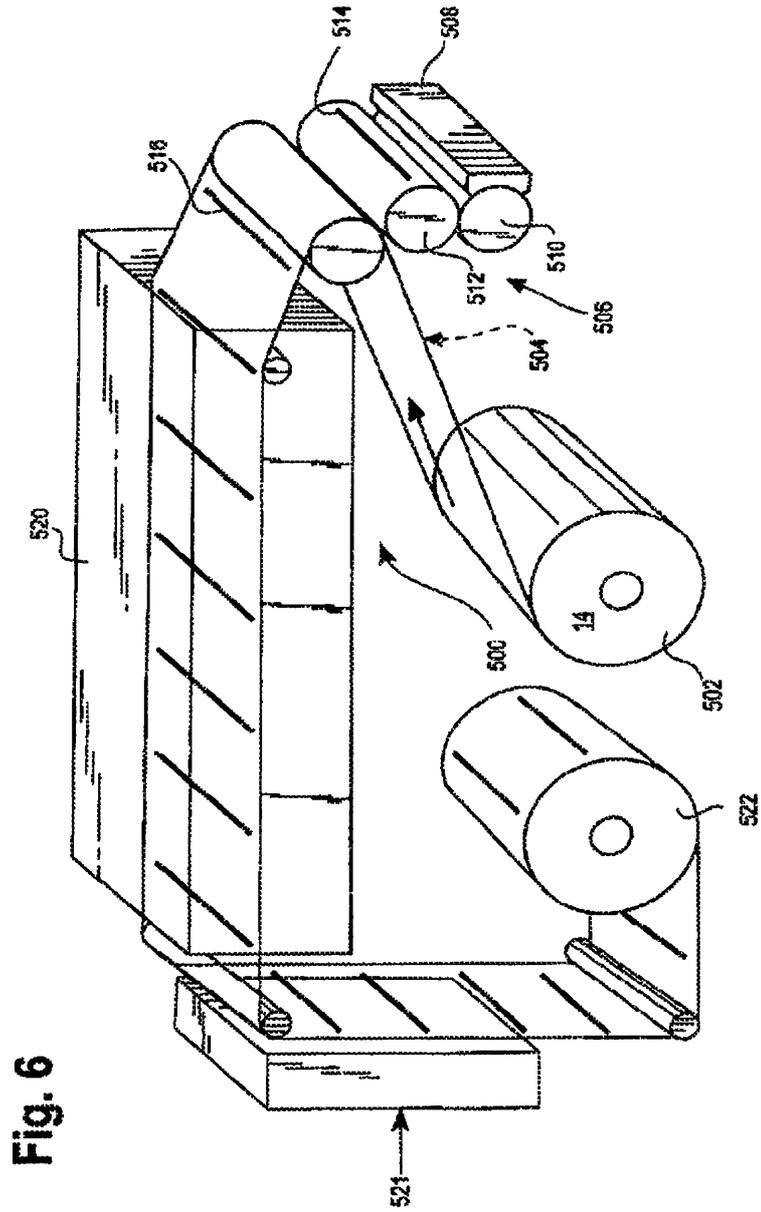


Fig. 6

Fig. 7

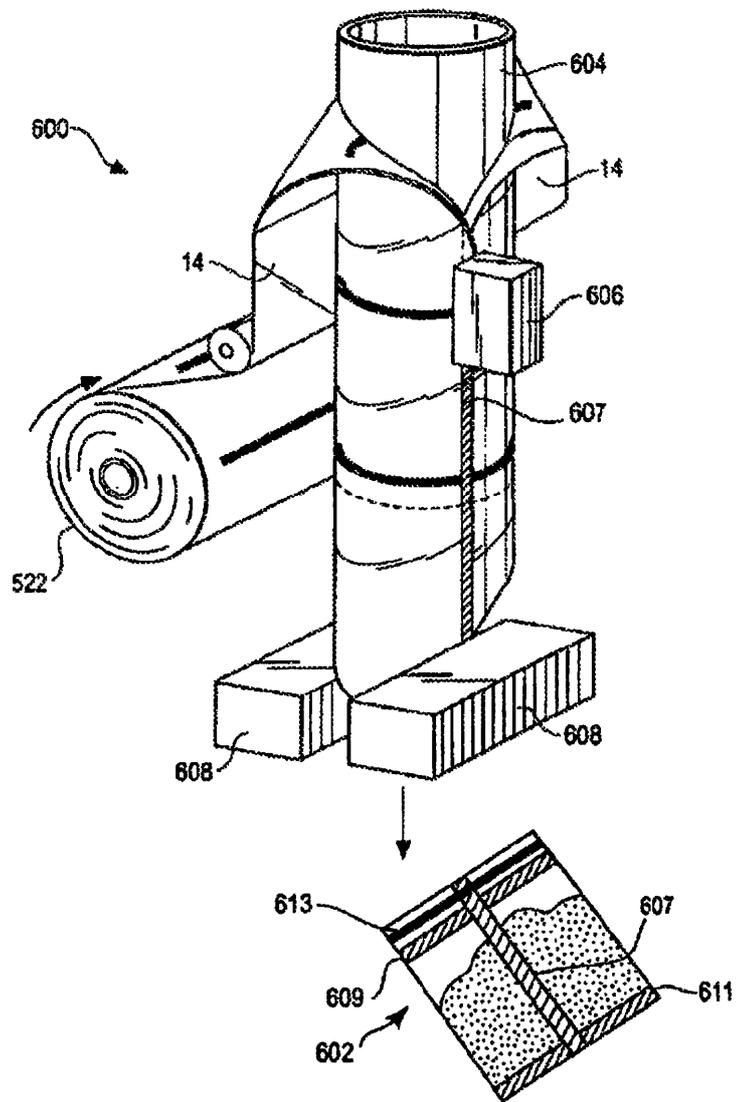


Fig. 8

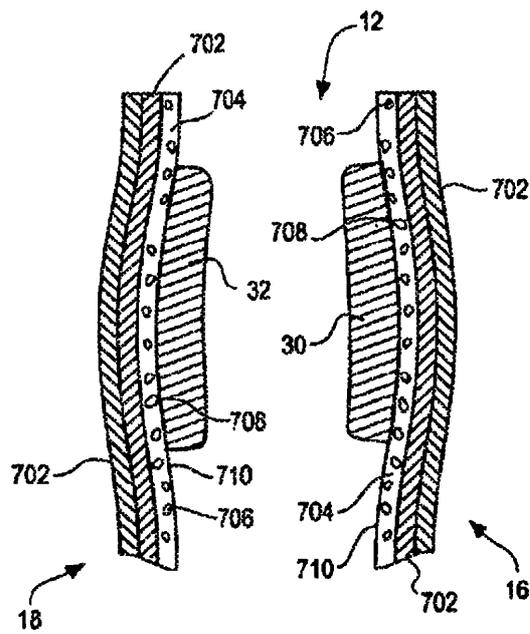


Fig. 9

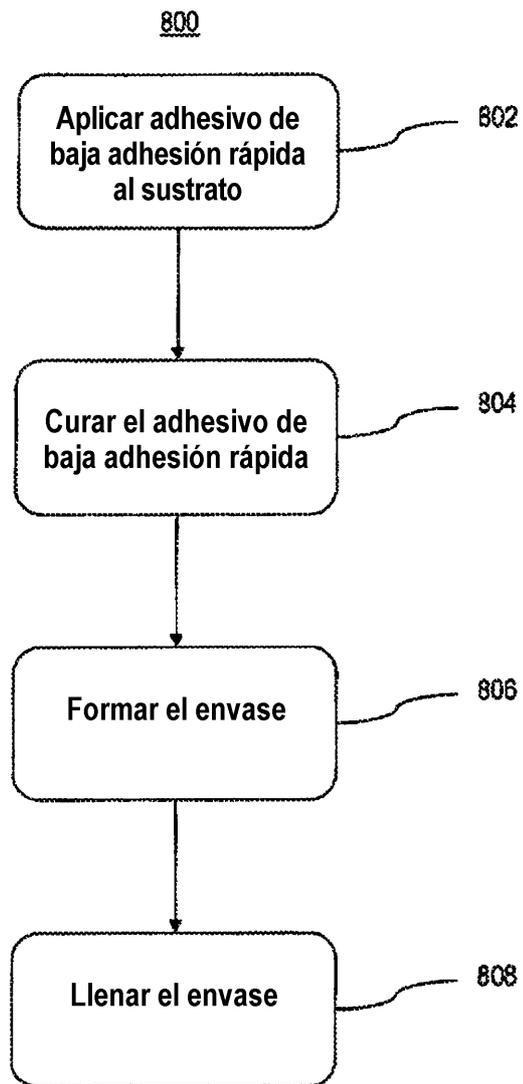


Fig. 10

