

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 102**

51 Int. Cl.:

**C09J 4/06** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B65D 75/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011 E 11156092 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2361958**

54 Título: **Adhesivo sensible a la presión curado por UV, de baja pegajosidad, adecuado para envases de cierre reutilizable**

30 Prioridad:

**26.02.2010 US 308540 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:

**23.04.2019**

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**BOYCE, JEFFREY J.;  
CLINGERMAN, MICHAEL;  
HENRY, COLLEEN M.;  
MASTERSON, DAVID C. y  
MCGINNISS, VINCENT**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 710 102 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**

Adhesivo sensible a la presión curado por UV, de baja pegajosidad, adecuado para envases de cierre reutilizable

5 **Campo**

Esta descripción se refiere de forma general a adhesivos de baja pegajosidad y, en particular, a adhesivos de baja pegajosidad adecuados para envases.

10 **Antecedentes**

Para cerrar un envase previamente abierto se encuentran disponibles varios tipos de cierres o fijadores. Por ejemplo, es común el uso de fijadores de cierre reutilizable mecánicos, como cremalleras, clips, pestañas, tiras entrelazadas y similares. 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, llenado y sellado, pero dicho proceso puede requerir etapas de fabricación complejas para aplicar, conectar y alinear las características de cada estructura. Por este motivo, los fijadores mecánicos de cierre reutilizable pueden introducir una complejidad y coste innecesarios en la fabricación de dichos envases.

25 Los fijadores de cierre reutilizable adhesivos proporcionan una alternativa a los broches mecánicos explicados anteriormente. Los fijadores adhesivos, sin embargo, conllevan otros inconvenientes, tanto en la fabricación como en la formación de los mismos. Se han utilizado, por ejemplo, thermoplastic elastomer (elastómeros termoplásticos - TPE), en ocasiones conocidos como caucho termoplástico, para formar fijadores de tipo pressure sensitive adhesive (adhesivo sensible a la presión - PSA) de cierre reutilizable. Algunos tipos de copolímeros TPE (especialmente ciertos polímeros de bloque estirénicos) muestran propiedades de alta cohesión y, al mismo tiempo, tienen bajos niveles de pegajosidad o una tendencia reducida a adherirse a materiales no afines.

35 Los TPE pueden ser eficaces en la formación de fijadores de cierre reutilizable, si bien suelen tener propiedades no deseables de alta cohesión que los hace difíciles de utilizar como fijador de cierre reutilizable en aplicaciones de envasado, puesto que los TPE pueden experimentar delaminación 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 puede 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.

45 Otros tipos de pressure-sensitive adhesives (adhesivos sensibles a la presión - PSA) pueden ser útiles como fijadores de cierre reutilizable para envases; sin embargo, los fijadores PSA cerrables repetidamente generalmente tienen altos niveles de adhesión rápida. La pegajosidad es una propiedad de un material adhesivo que, por lo general, permite que el material forme una unión con la superficie de otro material tras una presión 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 atasco donde el material no puede deslizarse sobre superficies de equipos y se amontona.

60 Los fijadores de PSA de cierre reutilizable pueden también presentar problemas para el consumidor que utilice un envase conformado. Si el envase se utiliza para contener un producto con tendencia a desmigajarse (es decir, una galleta dulce o salada y similares) o un producto rallado (es decir, queso rallado y similares), la alta pegajosidad de la mayor parte de los PSA puede hacer que las migas o ralladuras se peguen al PSA, lo que reduce la eficacia del adhesivo para formar 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.

5 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 pegajosidad pueden dar lugar a una delaminación del PSA desde la superficie del envase después de abrir el envase.

JP-59018774 A describe una composición adhesiva sensible a la presión curable por radiación. EP-0539099 A2 describe una cubierta óptica reposicionable para monitores.

10 US-6429235 B1 describe una composición curable por energía para fabricar un adhesivo sensible a la presión.

US-5382472 A describe un material de envasado resellable.

### Sumario

15 Se proporciona un adhesivo sensible a la presión curable por UV según la reivindicación 1 y un método para curar un adhesivo sensible a la presión curable por UV según la reivindicación 7. El adhesivo sensible a la presión curable por UV comprende al menos un oligómero acrílico curable por UV, al menos un componente de control de la pegajosidad y, opcionalmente, al menos un material elastomérico. El adhesivo tiene una adhesive component ratio (relación de  
20 componente adhesivo - ACR) del adhesivo sensible a la presión curado por UV definida por la fórmula (A), en donde el porcentaje en peso del oligómero acrílico curable por UV con respecto a la suma de los porcentajes en peso del componente de control de la pegajosidad y el al menos un material elastomérico opcional es de 0,5 a 1,5

$$\frac{(\% \text{ en peso de oligómero acrílico curable por UV})}{(\% \text{ en peso de componente de control de la pegajosidad} + \% \text{ en peso de material elastomérico})} \quad (A);$$

25 La ACR es eficaz cuando el adhesivo sensible a la presión curado por UV de cierre reutilizable tiene una primera adherencia entre partes adhesivas opuestas de 78,7 g/cm (200 gramos por pulgada lineal (gpli)) a 354,3 g/cm (900 gpli) y hasta cinco adherencias posteriores entre partes adhesivas opuestas cada una de un 30 por ciento a un 200 por ciento de la primera adherencia y una primera adherencia posterior después de ensuciarse con restos  
30 de al menos el 50 por ciento de la primera adherencia. En otro aspecto, una mezcla líquida del oligómero acrílico curable por UV, el componente de control de la pegajosidad y el material elastomérico opcional son compatibles de forma que la mezcla líquida siga siendo un líquido estable que sea homogéneo sin separación de fases durante al menos aproximadamente 3 días a 21,1 hasta 23,9 °C (de 70 a 75 °F).

### 35 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en perspectiva de un envase flexible ilustrativo que tiene un fijador de cierre reutilizable adhesivo ilustrado en estado abierto;

40 la Fig. 2A es una vista en perspectiva de una segunda realización de un envase ilustrativo que tiene un fijador de cierre reutilizable adhesivo ilustrado en estado cerrado;

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

45 la Fig. 3A es una vista en perspectiva de una tercera realización de un envase rígido ilustrativo que tiene un fijador de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable adhesivo;

50 la Fig. 3C es una vista en perspectiva de una quinta realización de un envase rígido ilustrativo que tiene un fijador de cierre reutilizable adhesivo sobre el mismo;

la Fig. 4 es una vista en sección transversal de un fijador de cierre reutilizable adhesivo ilustrativo;

55 la Fig. 5A es una vista en sección transversal del fijador de cierre reutilizable adhesivo ilustrado en estado abierto y con un envase lleno;

la Fig. 5B es una vista seccional parcial del fijador de cierre reutilizable adhesivo de la Fig. 5A ilustrado en estado cerrado;

60 la Fig. 6 es un proceso ilustrativo de aplicación del fijador de cierre reutilizable adhesivo a un sustrato de envase;

la Fig. 7 es un proceso ilustrativo de formación de un envase utilizando un fijador de cierre reutilizable adhesivo;

la Fig. 8 es una vista en sección transversal de otro fijador de cierre reutilizable adhesivo ilustrativo; y

las Fig. 9 y 10 son procesos ilustrativos de preparación de envases con el fijador de cierre reutilizable adhesivo.

### Descripción detallada

En la presente memoria se describe un fijador de cierre reutilizable 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 desprenden por delaminación 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 pegajosidad relativamente baja, de modo que puede funcionar como un fijador de cierre reutilizable eficaz, incluso cuando se expone a migas, deshilachados, partículas finas o similares. 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. Del mismo modo, estos materiales se pueden utilizar para crear una variedad de envases o recipientes, incluidos, por ejemplo, estuches o bolsas flexibles, cartones o cajas, tubos y envases con bisagras, por nombrar algunos.

El adhesivo sensible a la presión curable por UV puede utilizarse en un fijador de cierre reutilizable adhesivo y/o en un sustrato de envase que de forma general se construye o tiene una composición eficaz para minimizar la adherencia del fijador a superficies no deseadas y continuar funcionando al mismo tiempo como un fijador de cierre reutilizable eficaz que no experimenta delaminación. Es decir, el fijador adhesivo y/o sustrato de envase tiene una formulación o construcción única para lograr valores de pegajosidad y de despegado, de modo que el fijador adhesivo pueda abrirse y cerrarse de forma repetida para sellar los contenidos del envase durante el uso por parte de un consumidor pero, al mismo tiempo, no se desprende por delaminación de los paneles de sustrato de envase opuestos. Para ello, el fijador de cierre reutilizable incluye, en general, un adhesivo curado por UV con niveles de pegajosidad 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, y 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 delaminación después de abrir el fijador para acceder al envase. El adhesivo sensible a la presión curable por UV incluye mezclas específicas de un oligómero acrílico curable por UV y un agente de control de la pegajosidad. En otros planteamientos, las mezclas específicas también pueden incluir al menos un componente elastomérico (caucho).

El adhesivo sensible a la presión curable por UV (PSA) presenta propiedades cohesivas y baja pegajosidad pero, a pesar de la baja pegajosidad, todavía 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 normalmente se adhiere más fácilmente a materiales similares (es decir, se autoadhiera) 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 delaminan 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 adhesivos 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 se despegan los materiales adhesivos, los materiales adhesivos seleccionados tienen suficiente integridad interna y generalmente se despegan en una interconexión de unión adhesiva de manera sustancial y limpia sin pérdida sustancial de material, formación de hebras, delaminación desde el sustrato de envase y/u otras deformaciones sustanciales del material (es decir, formación de pegotes, apilamiento, etc.). De forma ventajosa, los fijadores adhesivos descritos en la presente memoria mantienen una adherencia cuando las bandas de adhesivo opuestas entran en contacto entre sí con una adherencia inicial media de 78,7 g/cm (200 gpli) a 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 aproximadamente 30 % a aproximadamente 200 % de la adherencia inicial media después de cinco operaciones repetidas de sellado y desollado.

Se construye también un envase que tiene el fijador adhesivo dispuesto en su superficie, de modo que la fuerza de unión o resistencia al despegado del fijador adhesivo de cierre reutilizable y curado por UV al sustrato de envase es generalmente superior a la resistencia al despegado frente a la abertura entre las capas del propio fijador. De este modo, el fijador de cierre reutilizable generalmente permanece adherido al sustrato de envase y no se producen pérdidas, formación de hebras o delaminaciones desde el sustrato de envase cuando un consumidor abre el envase y tira del fijador para abrirlo. Por ejemplo y en un planteamiento, una fuerza primaria de unión o adherencia del adhesivo al sustrato de envase es superior a aproximadamente 236,2 g/cm (600 gpli) (en algunos casos, superior a aproximadamente 354,3 g/cm (900 gpli)) y puede resistir múltiples ciclos de despegado y nuevo sellado sin separación del sustrato de película. Además, el adhesivo se cura de modo que puede resistir más de 100 frotamientos dobles con disolvente metiletilcetona (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 de cierre reutilizable adhesivo y curado al UV. El envase puede incluir envases flexibles, como estuches, bolsas, bolsitas y similares, así como envases más rígidos, como cajas, cartones, sobres y similares.

5 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. Según algunas propuestas, el envase incluye, además, paneles opuestos de sustrato de envase configurados para unirse y restringir o bloquear el acceso, para contener artículos y/o para conservar la frescura. 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.  
10 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 abertura y cierre se pueden repetir varias veces con una pérdida mínima o nula de fuerza de unión del fijador.

15 Las Figs. 1 y 2 ilustran de forma general un envase flexible que utiliza el fijador adhesivo 12. 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 adhesivo 12 y la Fig. 3C muestra un sobre o bolsita basado en papel que utiliza el fijador adhesivo 12. 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.

20 En general, los envases 10 de las Figuras 1-3 se forman a partir de una o más partes, paneles, o piezas de material o sustrato 14 formados en paneles frontales y posteriores opuestos, paredes y similares (mostrados como paneles 16 y 18 en las figuras). Las paredes opuestas también tienen partes o diseños situados frente a frente del adhesivo 30 y 32 dispuestos 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 de cierre reutilizable y, de forma específica, las partes o diseños opuestos del adhesivo 30 y 32.

30 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 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable adhesivo. Como se ha indicado anteriormente, también se pueden combinar otras formas, configuraciones, materiales y tipos de recipiente/envase con el fijador 12 de cierre reutilizable adhesivo. El envase 10 puede incluir además otros pliegues, sellos, fuelles y/o solapas, según sea generalmente necesario para una aplicación particular. El envase 10 puede incluir también una junta inferior en el borde inferior 22 en lugar de un pliegue 20. De forma opcional, el envase 10 puede también incluir juntas 11 de despegado sin cierre reutilizable (mostradas, por ejemplo, en las Figs. 1 a 2A) encima o debajo del fijador 12 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable para proporcionar una abertura de envase, como se muestra en la Fig. 2B.

50 En relación ahora con la Fig. 4, se ilustra una forma del fijador 12 de cierre reutilizable adhesivo que incluye las capas adhesivas opuestas 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.

65 Preferiblemente, las capas 30 y 32 adhesivas opuestas pueden suministrarse en forma de mezcla de recubrimiento líquido que puede calentarse y aplicarse al sustrato de envase a una temperatura caliente de aproximadamente 71 °C (160 °F), pudiendo estar en el intervalo de aproximadamente 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 adhesivo sólido sobre el sustrato de envase. En un aspecto, el recubrimiento aplicado puede tener un espesor de aproximadamente 0,13 mm (0,0005 pulgadas), pudiendo estar en el intervalo de aproximadamente 0,0025 mm (0,0001 pulgadas) a aproximadamente 0,13 mm (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 oligómeros acrílicos curables por UV. El oligómero acrílico curable por UV es un éster de ácido acrílico que tiene múltiples grupos reactivos o funcionales (es decir, oligómeros acrílicos). En general, un grupo funcional incluye un sitio reactivo al UV. Los sitios reactivos a UV son de forma más común dobles enlaces carbono-carbono conjugados con otro sitio insaturado tal como un grupo carbonilo éster. El oligómero acrílico curable por UV es un éster de ácido acrílico de un alcohol multifuncional, lo que significa que el oligómero tiene más de un grupo hidroxilo acrilado sobre una cadena principal hidrocarbonada del oligómero. El adhesivo incluye 1 % a 90 % en peso de los oligómeros acrílicos curables por UV, preferiblemente con funcionalidades de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 6,0. En otra propuesta, los oligómeros acrílicos curables por UV pueden tener una funcionalidad de 2,0 o superior, preferiblemente de 2,0 a 3,0. En otras propuestas, el adhesivo puede incluir aproximadamente 20 % a aproximadamente 70 % en peso (en algunos casos, aproximadamente 33 % a 60 % en peso) de los oligómeros acrílicos.

El éster de ácido acrílico curable por UV multifuncional es un éster de ácido acrílico de un aceite vegetal que tiene opcionalmente una funcionalidad reactiva de 2,0 o superior. En algunas realizaciones, el oligómero acrílico curable por UV puede comprender un acrilato de aceite de soja epoxidado. En general, la cantidad de oligómeros acrílicos curables al UV utilizados, basados en una adhesivo component ratio (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 pegajosidad. El adhesivo incluye de 1 % a 65 % en peso del agente de control de la pegajosidad. En otro enfoque, el agente de control de la adhesión rápida puede estar presente en cantidades de 20 % a 65 %. En la presente memoria se describen agentes de control de la pegajosidad que incluyen una resina adherente o una combinación de polímero/monómero curable que, cuando se cura, puede producir los niveles deseados de pegajosidad y propiedades de autoadherencia adecuadas para el fijador 12 de cierre reutilizable. En la presente invención, el agente de control de la pegajosidad es un oligómero acrilado de uretano alifático. En el sistema adhesivo de cierre reutilizable también se pueden utilizar muchos otros tipos de agentes de control de la pegajosidad adecuados para adhesivos de PSA curables por UV (no incluidos en el ámbito de la invención).

Un tercer componente opcional del adhesivo es al menos un componente elastomérico o de caucho. Cuando está presente, el componente elastomérico incluye al menos un éster acrilado o metacrilado (es decir, acrílico modificado) curable de un polímero elastomérico con terminación 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 puede proporcionarse en cantidades de 5 % a 20 % cuando se utiliza en el adhesivo. En un aspecto, el material elastomérico se proporciona en cantidades de 5 % a 15 %. Se pueden hacer adhesivos satisfactorios con la baja pegajosidad y las propiedades resellables deseadas, como se describen en la presente memoria, sin el componente elastomérico; sin embargo, se cree que el componente elastomérico contribuye a lograr una eficacia de recubrimiento óptima. La eficacia de adherencia óptima se puede definir mediante propiedades tales como la autoadherencia, la pegajosidad, la viscosidad y la velocidad de curado, solo por nombrar algunas. El componente elastomérico sirve para ajustar las propiedades de resistencia al despegado, la fuerza de adherencia al sustrato, el aumento de la flexibilidad, el control de la viscosidad y la modulación de la velocidad de curado.

Para lograr un equilibrio entre el desprendimiento, la pegajosidad y la unión 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. La ACR para el adhesivo es:

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

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 en la formulación proporciona una formulación de adhesivo única con propiedad de baja pegajosidad a sustancias no similares (es decir, componentes de máquinas, migas, piezas de alimentos y similares), pero se puede sellar a sí misma con suficiente fuerza de unión o adherencia para mantener un sellado intermedio y ofrecer resistencia a la contaminación. El adhesivo en esta ACR específica también proporciona una función de cierre reutilizable que no reduce ni pierde de manera significativa sus cualidades de sellado-desprendimiento-resellado al someterlo a operaciones repetidas 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 podría curar rápidamente, pero también tendría una resistencia al despegado baja (o ninguna), inaceptable para el cierre adhesivo descrito en la presente memoria. Además del intervalo deseado de ACR, una formulación satisfactoria del adhesivo en algunos casos también puede tener algunos otros parámetros como estabilidad frente a la 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. Como se utiliza en la presente memoria, el adhesivo se considera estable cuando este (como mínimo en los dos o tres componentes principales) permanece como 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 (aproximadamente 21,1 °C-23,9 °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 a aproximadamente 50 Pa.s (aproximadamente 10.000 a aproximadamente 50.000 centipoise (cPs)) o inferior a temperatura ambiente, o aproximadamente 2 Pa.s (aproximadamente 2000 cPs) o inferior a aproximadamente 71 °C (160 °F) y, en algunos casos, aproximadamente 0,2 Pa.s (aproximadamente 200 cPs) o inferior a aproximadamente 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 cura utilizando fuentes de luz UV capaces de suministrar energía en el intervalo de 100 mJ/cm<sup>2</sup> a 800 mJ/cm<sup>2</sup>. 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 fuerza de adherencia inicial media de un adhesivo convenientemente curado está en el intervalo de 78,7 g/cm (200 gpli) a 354,3 g/cm (900 gpli) y, en algunos casos, de aproximadamente 110,2 g/cm (280 gpli) a aproximadamente 315,0 g/cm (800 gpli) y, en otros casos, de aproximadamente 110,2 g/cm (280 gpli) a aproximadamente 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 operaciones repetidas de apertura y cierre (es decir, retención de la adhesión). Preferiblemente, el adhesivo curado puede retener su adherencia inicial promedio de entre aproximadamente 110,2 g/cm (280 gpli) y aproximadamente 315,0 g/cm (800 gpli) hasta al menos cinco ciclos de despegado-resellado repetidos. A esto se le llama valor de retención de la adherencia. Preferiblemente, el valor de retención de la adherencia tras el desprendimiento-resellado-desprendimiento puede ser entre aproximadamente el 30 % hasta aproximadamente el 200 % del valor inicial de retención. Después de contaminar el adhesivo con galletas saladas, el valor de retención de adhesión puede ser de entre aproximadamente 30 % a aproximadamente 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,  $\alpha$ -hidroxicetonas y derivados de benzofenona, en donde el compuesto sinergista incluye los dos primeros compuestos citados. En otro ejemplo, el fotoiniciador es la propia  $\alpha$ -hidroxicetona. En otro aspecto, un fotoiniciador puede comprender sales de onio u otros materiales ácidos activados por la 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 14 de envase 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 estructuras para mejorar la unión intermedia con el fijador 12 adhesivo curado por UV. En general, las capas poliméricas pueden incluir poliolefinas tales como polietileno (polímeros de densidad alta, media, baja, lineal baja y/o ultrabaja, incluidos metaloceno o polipropileno (orientados y/u orientados biaxialmente)); polibutileno; etileno-vinil-acetato (EVA);

poliamidas tales como el nylon; tereftalato de polietileno; cloruro de polivinilo; etilen-vinil-alcohol (EVA); cloruro de polivinilideno (PVDC); poli(alcohol vinílico) (PVOH); poliestireno; o combinaciones monocapa o multicapa de estos. 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 nailon. La capa selladora interior puede incluir varios polímeros 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 que se describirán más detalladamente a continuación. Por ejemplo, la capa selladora interior puede incluir aproximadamente 60 % hasta aproximadamente 80 % de EVA, aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 20 % de polietileno y aproximadamente 3 % hasta aproximadamente 15 % de partículas de carga promotoras de la adherencia o una composición de carga que incluya 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 adhesivo 12 se aplica a la capa sellante interna, que forma la superficie interior del envase 10. Según otra propuesta, la película multicapa puede incluir varias capas, de manera que aproximadamente 85 % del espesor total de la película sea polietileno de alta densidad y aproximadamente 15 % del espesor de la película sea la capa selladora.

Según otra propuesta, el sustrato de envase puede ser un cartón o un material similar que tiene un recubrimiento o una capa de polímero en su superficie. El recubrimiento o la capa de polímero puede incluir un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), polietileno y mezclas de éstos. Este recubrimiento o capa puede incluir las cargas arriba descritas y puede también incluir las cargas proporcionadas en el vehículo de maleic anhydride grafted linear low density polyethylene carrier (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. Según una propuesta, 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 (óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de titanio, y similares) 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 adhesivo al sustrato 14 de envase. En particular, se utiliza una arcilla orgánica y, en un aspecto, la arcilla orgánica es montmorilonita orgánicamente modificada o, en algunos casos, una arcilla orgánica exfoliada. La arcilla orgánica es una arcilla natural modificada orgánicamente como una arcilla montmorillonita que se procesa o trata con sustancias como sales de amonio cuaternario. La montmorillonita es un grupo filosilicato de minerales que normalmente comprende un hidroxilisilato de magnesio, aluminio, calcio y sodio. 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 adhesivos manejables y reutilizables que no experimentan delaminación desde el sustrato 14 de envase después de ser abiertos mediante despegado.

En algunas propuestas, las partículas de carga promotoras de la adhesión útil tienen una superficie específica superior a aproximadamente  $100 \text{ m}^2/\text{gramo}$  y una relación dimensional superior a aproximadamente 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 tiene, al menos, una dimensión espacial inferior a aproximadamente 200 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tiene, al menos, una dimensión espacial inferior a aproximadamente 100 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tiene, al menos, una dimensión espacial inferior a aproximadamente 50 nm. En otra variación más, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tiene dimensiones espaciales superiores o iguales a aproximadamente 1 nm. En otra variación más, la arcilla orgánica comprende una pluralidad de partículas que tienen dimensiones espaciales superiores o iguales a aproximadamente 5 nm. En otra variación, la arcilla orgánica comprende laminillas que tienen una separación entre laminillas de al menos aproximadamente (20 Ångström). En otra variación más, la arcilla orgánica comprende laminillas que tienen una separación media de al menos aproximadamente 30 Ångström. En otra variación más, la arcilla orgánica comprende laminillas que tienen una separación media de al menos aproximadamente 40 Ångström. De forma típica, antes de combinarla con el polímero termoplástico, la arcilla orgánica comprende laminillas que tienen una separación media desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 45 Ångström. 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 pueden suministrarse en un vehículo de polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico (MA-LLDPE). Según otra propuesta, el soporte 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. Pueden obtenerse 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 (M.A-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 explicará más detalladamente a continuación con respecto a la Fig. 8. Según una propuesta, se espera que aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 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 superior a la adherencia entre las capas 30 y 32 de adhesivo de modo que el fijador 12 no se delamine 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 algunas propuestas, la capa sellante interna que tiene la carga tiene un grado de rugosidad superficial mayor, por ejemplo, una rugosidad promedio de aproximadamente 1500 Ångström a aproximadamente 5000 Ångström.

La capa sellante puede tener también un módulo de tracción mayor que las capas que no tienen la carga. En algunas propuestas, la capa selladora interior tiene un módulo de elasticidad a la tracción de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2000 mPa.

Un componente opcional del sustrato 14 de envase puede incluir 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 de ácido graso insaturado). 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, tal como menos de aproximadamente 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 interfiere 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 adhesivo 12. Además, el tratamiento por descarga de corona o el tratamiento con soplete oxiacetilénico pueden quemar inicialmente cualquier amida de ácidos grasos en la superficie de la película, dando como resultado una buena fuerza de unión inicial del adhesivo. Con el tiempo otras amidas de ácidos grasos pueden migrar a la superficie de la película o florecer, lo que se traduce en una reducción de la fuerza de unión con un tiempo de almacenamiento prolongado. 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 la superficie pueden incluir tratamiento por descarga de corona, tratamiento por plasma, tratamiento con soplete oxiacetilénico y similares, o también se pueden utilizar recubrimientos con productos químicos, como imprimaciones o promotores de la adherencia. Un tratamiento por descarga de corona puede aumentar la energía superficial del sustrato, lo que mejora la capacidad del recubrimiento de unirse y permanecer unido al sustrato. Un tratamiento previo de corona puede incluir una nube de iones que oxide la superficie y la haga receptiva al recubrimiento. El tratamiento previo por descarga de corona oxida básicamente los sitios reactivos en los

sustratos de polímero. Si el tratamiento se realiza por descarga de corona, sobre todo la energía superficial después del tratamiento debe ser de 36-40 dinas/cm o mayor en el momento de aplicar el revestimiento.

5 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 dan lugar conjuntamente a una fuerte unión entre el fijador de cierre reutilizable y el sustrato.

10 Haciendo de nuevo referencia al proceso de recubrimiento, la formulación de recubrimiento líquido puede calentarse a una temperatura determinada en el intervalo de aproximadamente 30 °C (86 °F) a aproximadamente 88 °C (190 °F) y, preferiblemente, de aproximadamente 49 °C (120 °F) a aproximadamente 71 °C (160 °F), de modo que la viscosidad sea lo suficientemente baja para la aplicación de diseños mediante procesos flexográficos, de huecogrado o de conformado de tobera lineal sobre el sustrato 14 de envase. El sustrato 14 de envase del tipo  
15 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 aproximadamente 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 cura por UV para formar un fijador de cierre reutilizable adhesivo sólido. La radiación UV (radiación de longitud de onda de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 400 nm) se suministra a un nivel de energía de entre 100 mJ/cm<sup>2</sup> y  
20 800 mJ/cm<sup>2</sup> y, en otros casos, de aproximadamente 400 mJ/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 730 mJ/cm<sup>2</sup>.

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 los sistemas de polimerización iniciados por radicales libres, la reacción de curado se detiene en el momento en el que se retira la fuente de energía UV. Un mecanismo alternativo para el curado por UV es la polimerización iniciada por moléculas catiónicas. Los sistemas de polimerización iniciados por moléculas catiónicas, que utilizan fotoiniciadores como las sales de onio u otros catalizadores ácidos activados por UV para reticular epóxidos o ésteres de vinilo, difieren de los sistemas iniciados por 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 de cierre reutilizable 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. El adhesivo sensible a la presión (PSA) seleccionado que forma las capas 30 y 32 presenta una fuerza cohesiva o adherencia 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 157,5 g/cm (400 g/pulgada), medido mediante el método de ensayo de despegado ASTM D3330/D3330M-04 F; sin embargo, el fijador 12 de cierre reutilizable puede tener otros valores de resistencia al despegado dependientes de la aplicación específica (no incluidas en el ámbito de la invención) o ensayo de medición específico. En un aspecto, la fuerza de adherencia preferida varía de aproximadamente 110 g/cm (280 gpli) a aproximadamente 315,0 g/cm (800 gpli). Las fuerzas de adherencia superiores a este nivel (es decir, superiores a aproximadamente 354,3 g/cm [900 gpli]) son de forma general demasiado elevadas cuando se utilizan con determinados envases como para resultar útiles para un envase despegable y cerrable repetidamente puesto que el sustrato puede resultar dañado cuando se rompen las uniones cohesivas a dichas fuerzas elevadas. El PSA seleccionado puede tener además una fuerza de adherencia posterior (retención de adhesivo), preferiblemente después de cinco operaciones de apertura/cierre, de al menos aproximadamente 78,7 g/cm (200 gpli) o, en otros casos, de al menos aproximadamente 30 % a aproximadamente 200 % del despegado inicial y, como mínimo, de aproximadamente 19,7 g/cm (50 g/pulgada) a aproximadamente 78,7 g/cm (200 g/pulgada), donde los despegados posteriores comprenden la acción de sellar-resellar que tiene lugar después de la apertura inicial del envase 10 y la separación del fijador 12 cerrable repetidamente.

El fijador adhesivo 12 tiene también preferiblemente un nivel de pegajosidad 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 y similares. Según una propuesta, el adhesivo puede tener un nivel de adhesión rápida a superficies no deseadas no superior a aproximadamente 34 kPa (5 psi) cuando se carga previamente con aproximadamente 2,0 kg (4,5 libras) utilizando el método de ensayo con sonda ASTM D2979. Según otra propuesta, el revestimiento de PSA puede tener un nivel de pegajosidad que no exceda aproximadamente 103 kPa (15 psi) cuando esté precargado con aproximadamente 4,5 kg (10 libras). Sin embargo, el nivel de pegajosidad puede variar también dependiendo del PSA en particular, de su aplicación y de las pruebas de medición utilizadas. Utilizando otras medidas, el fijador adhesivo 12 presenta una pegajosidad medida con una versión modificada de un ensayo de bola rodante en ASTM D3121 donde la pegajosidad del adhesivo permite un

desplazamiento de la bola de aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) a aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas). En algunos casos, la bola recorre hasta aproximadamente 35,6 cm (14 pulgadas). El ensayo D3121 modificado se explica más adelante en la presente memoria así como en los ejemplos.

5 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 delaminación sustancial desde las mismas cuando se abre el envase 10. La fuerza de unión primaria de las capas 30 y 32 de adhesivo al sustrato 14 de envase en la interconexión 38 de las mismas es generalmente superior a la resistencia al despegado del propio material cohesivo. Por ejemplo, la fuerza de adherencia 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 adherencia entre las capas 30 y 32 y generalmente superior a aproximadamente 236,2 g/cm (600 g/pulgada), en otros casos superior a aproximadamente 354,3 g/cm (900 g/pulgada). En otros casos, superior a aproximadamente 393,7 g/cm (1000 g/pulgada) y, en otros casos, superior a aproximadamente 472,4 g/cm (1200 g/pulgada). En otros casos, la fuerza de adherencia primaria puede variar de aproximadamente 236,2 g/cm (600 g/pulgada) a aproximadamente 472,4 g/cm (1200 g/pulgada) (en algunos casos de aproximadamente 236,2 a aproximadamente 354,3 g/cm (aproximadamente de 600 a aproximadamente 900 gpli)). Sin embargo, la resistencia al despegado puede variar también dependiendo del sustrato 14 de envase, el PSA, y otros factores.

20 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 anteriormente en la presente memoria. Como se ha descrito anteriormente, el sustrato 14 puede ser una película de una sola capa o multicapa y, en tal caso, se prefiere que al menos una capa más 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). Si un aditivo o las partículas de carga promotoras de la adhesión estuvieran también presentes, estarán preferiblemente presentes en al menos esta capa más interna de mezcla de EVA/LLDPE y dispersados en ella. Preferiblemente, el EVA es el componente predominante de la mezcla en aproximadamente 65 % hasta aproximadamente 90 %, y el LLDPE es un componente menor de la mezcla, en aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 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. Por lo tanto, según una propuesta, 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 más interna o, en algunos casos, por todo el sustrato 14.

40 Sin pretender imponer ninguna teoría, como se ha mencionado anteriormente, 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. Aunque 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 almacenamiento 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, estas variaciones en la formulación del sustrato también pueden combinarse con el uso de otros tratamientos de la superficie (tratamiento por descarga de corona, tratamiento por plasma, tratamiento con soplete oxiacetilénico y similares) o de otras capas, según sea necesario para una aplicación particular.

50 En un planteamiento, las películas flexibles adecuadas que forman los paneles 16 y 18 frontal y posterior pueden ser una película de polietileno con un espesor de aproximadamente 0,013 mm a aproximadamente 0,13 mm (de aproximadamente 0,5 mils a aproximadamente 5 mils) y, en algunos casos, de aproximadamente 0,08 mm (3 mils). 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 high density polyethylene (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.

60 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, 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 adherencia no pueden estar expuestas en la superficie 708, pero pueden crear una superficie exterior más rugosa, lo que aumenta la superficie específica de 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 superior a 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 aproximadamente 354,3 g/cm (900 g/pulgada) entre las dos capas 30 y 32 de adhesivo, no se produjo delaminación durante ciclos de despegado/resellado repetidos entre el fijador y el sustrato cuando se utilizaron las estructuras 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 aproximadamente 236,2 g/cm (600 gpli) y, en algunos casos, superior a aproximadamente 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 ejemplos más y de nuevo sin pretender imponer ninguna teoría, la unión principal mejorada también puede deberse a una afinidad de las porciones polares del adhesivo con las partículas de carga polares. En general, las partículas de carga son más polares que el sustrato y, por lo tanto, proporcionan una unión mayor a este.

Con el fijador adhesivo y los sustratos descritos en la presente memoria, se puede abrir y cerrar repetidamente un fijador de cierre reutilizable adhesivo sin delaminación 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 adhesivo se contamina con migas de comida o con aceites comestibles, los fijadores adhesivos de la presente invención no sufren una pérdida en las propiedades cohesivas que los haga inutilizables.

Según una propuesta, los fijadores adhesivos de la presente invención mantienen una fuerza de adherencia cohesiva o de autoadhesión cuando están contaminados con un producto, migas de comida, aceites y similares de entre aproximadamente 19,7 g/cm (50 g/pulgada) a aproximadamente 354,3 g/cm (900 g/pulgada), y presentan una adhesión residual o cohesión residual después de la suciedad 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 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.

Puede proporcionarse el fijador de cierre reutilizable de modo que pueda despegarse y resellarse al menos de 5 a 10 veces, y preferiblemente más, pero manteniendo sus características de baja pegajosidad y de ser resellable. Además, tras entrar en contacto consigo mismo, el fijador de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable puede aumentar de hecho tras el contacto prolongado entre capas adhesivas situadas opuestas.

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) presionan 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 opuestas 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. No obstante, pueden configurarse capas y envases particulares para puedan abrirse y cerrarse cualquier número de veces, dependiendo de la configuración particular, peso del recubrimiento y otros parámetros de las capas cohesivas y el sustrato del envase.

El envase 10 que tiene un fijador 12 de cierre reutilizable 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, productos de confitería y similares. El envase 10 se puede utilizar también para conservar bebidas,

queso, carne, cereales, granos de café molidos, postres, comida para mascotas y similares. 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 para macetas, bolsas para sándwiches, kits de primeros auxilios, tuercas y tornillos, material de oficina, productos de limpieza, productos para lavandería, cubiertos desechables, CD y/o DVD, juguetes, productos para modelismo, productos para artes y oficios, suministros eléctricos y similares. Evidentemente, también son posibles muchos otros ejemplos.

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.

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 de cierre reutilizable. Para aplicar las capas 30 y 32 al sustrato 14 se puede proporcionar un proceso de recubrimiento con disolvente, grabado, huecograbado, o impresión flexográfica. Como se puede apreciar, también se pueden utilizar otros procesos o métodos de aplicación según sea necesario para una aplicación particular. 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.

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 entre aproximadamente 10 Pa.s (10.000 cPs) y aproximadamente 50 Pa.s (50.000 cPs) a temperatura ambiente (20-25 °C), y menos de aproximadamente 2 Pa.s (2000 cPs) a aproximadamente 70-75 °C. Cuando se aplica el recubrimiento de PSA líquido, puede preferirse aplicar el recubrimiento de PSA a una temperatura de aproximadamente 71 °C (160 °F), pero puede estar en el intervalo de aproximadamente 30 °C (86 °F) a aproximadamente 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 aproximadamente 10 nm a aproximadamente 400 nm y a una dosis de energía de entre aproximadamente 100 mJ/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 800 mJ/cm<sup>2</sup> y, en algunos casos, de aproximadamente 400 mJ/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 730 mJ/cm<sup>2</sup>. 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 a la forma específica del sustrato 14 de envase, el sustrato 14 puede enrollarse 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 que utiliza el rodillo intermedio 522 preparado a partir de una forma del proceso 500 (que puede etiquetarse o marcarse 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 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable 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 de cierre reutilizable 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 envases que llevan el fijador 12 de cierre reutilizable adhesivo curado por 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 de cierre reutilizable adhesivo y curado por 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 adhesivo 20. A continuación, se cura 804 el adhesivo de baja adhesión rápida mediante curado por UV sobre el sustrato de envase. Una vez aplicado y curado el fijador adhesivo 20, 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 o similares. De forma alternativa, el envase puede, en algunos ejemplos, conformarse primero y tener el adhesivo aplicado sobre él.

Según otra propuesta, 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. En primer lugar, se pueden imprimir los gráficos, recubrimientos, capas y/o contenido alfanumérico o se pueden aplicar 902 de otro modo en varias superficies interiores o exteriores del sustrato del envase, que puede ser de cartón o similares. Esto puede incluir también imprimir 902 una laca adicional, un recubrimiento polimérico o similar sobre el sustrato del envase como se ha descrito anteriormente. La laca adicional o recubrimiento puede incluir la carga como se ha descrito arriba, en caso de que sea necesario 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, el sustrato del envase se corta 910 en una o más preformas u otra estructura de envase mediante cualquier dispositivo adecuado, como uno o más troqueles, troqueles giratorios, láseres, etc., y se almacenan para un uso futuro. Cuando se desee usar, las preformas se llevan 912 a la línea de envasado. De forma alternativa, las preformas se pueden formar en línea con la línea de envasado. En la línea de envasado, se crea 914 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, este se puede llenar 916 con uno o más productos, tales como productos alimentarios, y cerrar para su 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. Varias bolsas o envases grandes se empaquetan 922 en una o más cajas y se envían a un cliente, tienda o similar. De forma alternativa, el adhesivo de baja adhesión rápida puede aplicarse más adelante en el proceso, tal como después de la etapa 910 de cortado con troquel, después de la etapa 914 de conformación y/o después de la etapa 918 de llenado, según sea necesario para una aplicación particular.

En otro planteamiento, los adhesivos de cierre reutilizable de baja pegajosidad descritos en la presente memoria pueden tener valores de pegajosidad (o, al menos, una percepción de pegajosidad) 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 de cierre reutilizable de baja adhesión, 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, los valores de la prueba de pegajosidad con una bola rodante (como se describe en los Ejemplos de la presente memoria) para el adhesivo de baja adhesión rápida pueden ser de hasta aproximadamente 35,56 cm (14 pulgadas) de desplazamiento de la bola. La película no recubierta (es decir, no adhesiva) puede presentar un valor de pegajosidad a la bola rodante de aproximadamente 40,64-43,18 cm (16-17 pulgadas) (en promedio) de desplazamiento de la bola. En algunos casos, los resultados de la prueba de pegajosidad con bola rodante pueden ser tan solo de aproximadamente 12 % a aproximadamente 17 % inferiores a los de la película no recubierta.

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. Por ejemplo, según una propuesta, la energía de superficie del adhesivo de baja adhesión rápida y de la película no recubierta puede ser, en ambos casos, de aproximadamente 36 a aproximadamente 38 dinas/cm y, en otros casos, de aproximadamente 36 dinas/cm.

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.

**Ejemplos**

Ejemplo 1

5 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.

10 *Tabla 1: Formulaciones de adhesivo sometidas a ensayo de estabilidad*

Núm. de muestra	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final						Adhesivo Componente Relación (ACR)	Estabilidad durante el almacenamiento de la mezcla líquida
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente de pegajosidad	Elastómero	Agente de pegajosidad	Agente de pegajosidad		
	A	B	C	D	E	F	-	Observación al cabo de 3 días
1 (Invención)	40	15	45	-	-	-	0,67	Estable, sin geles visibles, sin separación de fases;
2 (Comparativa)	-	15	45	-	40	-	0	Estable - pero no se curó debido a una ACR demasiado baja
3 (Comparativa)	40	-	45	15	-	-	0,67	Inestable, porque las fases se separaron; los componentes eran incompatibles
4 (Comparativa)	-	-	45	15	40	-	0	Inestable, porque las fases se separaron y la ACR es demasiado baja
5 (Invención)	40	15	25	-	-	20	0,67	Estable, sin geles visibles, sin separación de fases
6 (Comparativa)	40	15	-	-	-	45	0,67	Inestable, porque las fases se separaron; los componentes eran incompatibles
7 (Comparativa)	60	-	-	-	-	40	1,5	Inestable, porque las fases se separaron
8 (Comparativa)	-	-	-	-	60	40	0	Inestable, se formó una estructura de tipo gel y la ACR es demasiado baja

Los componentes se identificaron del siguiente modo:

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

B = polibutadieno metacrilado (Ricacryl®3500, Sartomer Company).

## ES 2 710 102 T3

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 y 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).

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

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 ni 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 (es decir, 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 (es decir, 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.

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 pegajosidad).

### Ejemplo 2

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.

*Tabla 2: Formulaciones de adhesivo revisadas*

Núm. de muestra	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final						Relación de componente de adhesivo (ACR)	Estabilidad al cabo de 24 horas
	Oligómero acrílico	Elastómero	Agente de pegajosidad	Elastómero	Agente de pegajosidad	Agente de pegajosidad		
9 (Invención)	A	B	C	D	E	F	-	-
10 (Comparativa)	-	15	45	-	40	-	0	Sí
11 (Invención)	40	15	20	-	-	25	0,67	Sí
12 (Comparativa)	50	-	45	5	-	-	1	Sí
13 (Comparativa)	45	-	45	10	-	-	0,82	Sí

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.

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,  $\alpha$ -hidroxicetonas y derivados de benzofenona. A continuación, se aplicaron las muestras como recubrimiento sobre sustratos que comprendían copolímero de etileno-vinil-acetato (EVA), low linear density polyethylene (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 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/cm<sup>2</sup> a 100 mJ/cm<sup>2</sup>. 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.

El grado de curado del adhesivo se midió utilizando un ensayo de resistencia al frotado con disolvente denominado ensayo de frotación de metiletilcetona (MEC), según la norma 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.

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 L, 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 (N.º de frotados dobles)	Ensayo subjetivo de adhesión rápida	Ensayo subjetivo de despegado
9 (Invención)	>100	M	M
10 (Comparativa)	~10	M-A	M-A
11 (Invención)	>100	M	M
12 (Comparativa)	100 (Turbidez en superficie)	M	M
13 (Comparativa)	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 están incluidas en el intervalo deseado de relación de adhesivo, el componente D no parece ser compatible con los otros dos componentes y, por lo tanto, no es un compuesto adhesivo satisfactorio. Era deseable encontrar un adhesivo con un resultado de pegajosidad subjetiva de media a inferior, con una fuerza de despegado subjetiva de media a superior y una prueba de frotado con MEC de 100 frotados dobles o superior sin formación de turbidez, que presentaron, como mínimo, 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 pegajosidad es CN 3001, 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	Adhesivo Relación de componentes (ACR)
14 (Comparativa)	69,2	7,7	23,1	2,2
15 (Invención)	45	15	40	0,81
16 (Invención)	35	15	50	0,53

El "curado UV" comprendió pasar la muestra recubierta bajo una lámpara de UV a aproximadamente 7,62 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 7,62 m/min (25 pies/min) era equivalente a aproximadamente 100 mJ/cm<sup>2</sup>. El "curado EB" en un sistema comercial (Faustel Corporation, Germantown, WI) se llevó a cabo con gas nitrógeno a aproximadamente 38,1 m/min (125 pies/min) a aproximadamente 76,2 m/min (250 pies/min) con solamente una pasada y de aproximadamente 2 Mrad a aproximadamente 2,4 Mrad, y el "curado EB lab" se llevó a cabo también en atmósfera de nitrógeno, necesiéndose de 6 a 8 pasadas bajo el sistema EB lab, que funcionaba a 3,04 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 ASTM D3330/D3330M-04 F. 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					
	Muestra			Ejemplo		
	Fuerza de adherencia bajo UV Estado de curado	N.º de pasadas por UV	Fuerza de adherencia bajo EB Estado de curado	N.º de pasadas por EB	Fuerza de adherencia en condiciones de curado por EB Lab	N.º de pasadas por EB Lab
14 (Comparativa)	78,7 g/cm (200 gpli)	2	0 g/cm (0 gpli)	1	39,3 g/cm (100 gpli)	6-8 pasadas
15 (Invención)	189,0 g/cm (480 gpli)	3,5	0 g/cm (0 gpli)	1	78,7 g/cm (200 gpli)	6-8 pasadas
16 (Invención)	267,7 g/cm (680 gpli)	4	0 g/cm (0 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 ninguna adhesión, es decir, una fuerza de adherencia 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 por UV, las muestras 15 y 16 tenían intervalos aceptables de fuerzas de adherencia (es decir, 189,0 g/cm (480 gpli) y 267,7 g/cm (680 gpli), respectivamente) mientras que la muestra 14 tenía una fuerza de adherencia menor (es decir, 78,7 g/cm (200 gpli)). La menor fuerza de adherencia 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 ambiente (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 patrón de curado opuesto al 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 organicen a sí mismas, 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 delaminación desde la película de sustrato.

Ejemplo 4

Se prepararon dos fijadores adhesivos de cierre reutilizable según la invención, 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 de PSA, muestra 19) obtenido de un envase Seal® de galletas Chips Ahoy de Nabisco utilizando un PSA estándar (Fasson 5700, Avery Dennison Corp., Pasadena, CA).

Tabla 6: Formulaciones de fijador adhesivo

Muestras	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final				
	CN 111 US (oligómero orgánico)	Ricacryl® 3500 (elastómero)	CN 3211 (agente para aumentar la adhesión rápida)	Esacure® KTO46 (Fotoiniciador)	Relación de Componente de Adhesivo (ACR)
17 (Invención)	35	12	50	3	0,56
18 (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 por UV de una energía lumínica promedio de aproximadamente 730 mJ/cm<sup>2</sup> y una velocidad lineal promedio de aproximadamente 30,48 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 por UV de una energía lumínica de aproximadamente 700 mJ/cm<sup>2</sup> y una velocidad lineal de 30,48 m/min (100 pies/min) a una temperatura de horno 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 prueba con migas comprendió las siguientes etapas: primero, se obtuvieron galletas saladas Triscuit® y se trituraron utilizando el fondo de un recipiente de vidrio. 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 5,08 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 de cierre reutilizable. 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 F, donde la fuerza de unión adhesivo se evaluó pelando una cara con respecto de la otra y midiendo la resistencia al despegado que había que vencer. Se midieron una resistencia al despegado inicial, una resistencia al 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	Fuerza de adherencia inicial (sin contaminación) g/cm (gpli)	Fuerza de adherencia después de la primera contaminación g/cm (gpli)	% Resistencia al despegado retenida después de la primera contaminación	Fuerza de adherencia 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 %	0-10
19 (Control PSA)	196,5 (499)	77,2 (196)	39 %	9,84 (25)	5 %	60-80

5 Puede verse de los resultados que la adhesividad (es decir, la fuerza de adherencia) 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 adherencia inicial (es decir, de aproximadamente 196,9 g/cm (500 gpli) a aproximadamente 9,84 g/cm (25 gpli) después de 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 adherencia 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 aperturas. 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.

15 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.

20 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 0,32 cm (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 centímetros (4 pulgadas) porque el tamaño de muestra máximo disponible para el ensayo era de 10,16 cm x 10,16 cm (4,0 pulgadas x 4,0 pulgadas). Los resultados correspondientes a la prueba de adhesión rápida en bola rodante se muestran en la Tabla 8.

35 Tabla 8: Resultados de prueba de adhesión rápida a bola rodante

Muestras	Distancia de bola rodante (cm (pulgadas))
17	>10,16 (>4)
18	>10,16 (>4)
19 (Control PSA)	0,32 (1/8)

40 A partir de los resultados, se puede observar que las dos muestras 17 y 18 de la invención tenían menor pegajosidad de superficie que el control, como ponía de manifiesto el hecho de que la bola de vidrio rodase fácilmente por la superficie del fijador de cierre reutilizable y superando los 10,16 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 pegajosidad del recubrimiento.

45 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

5 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 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 un patrón. El rodillo de caucho con un patrón transfirió a su vez el recubrimiento con patrón 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 18,3 m (60 pies) de longitud. A la salida del 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.

10

15 Se llevó a cabo una serie de experimentos de recubrimiento. Se varió la velocidad de línea, la temperatura del 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 lineal de 91,4 m/min (300 pies/min) a 152,4 m/min (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 separaron por sí mismas antes de poder llevar a cabo las pruebas. Las muestras producidas a una velocidad de 30,5 m/min (100 pies/min) tenían un aspecto de superficie lisa y una fuerza de adherencia moderada del adhesivo. Estas muestras se caracterizaron además utilizando una prueba instrumental de fuerza de despegado como se resume en las Tablas 10 y 11.

20

25 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 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	N.º de muestra adhesiva	Velocidad de línea (m/min [pies/min])	Horno Temperatura (°C (°F))	Núm. de bancos de lámpara de UV	Aspecto de superficie de adhesivo visual	Ensayo de frotado con MEC (N.º de frotados dobles)	Muestras unidas separadas
20	17 (Ej. 4)	152,4 (500)	37,8 (100)	3	Muy rugosa	15	Sí
21	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	37,8 (100)	1	Lisa	100+	No
22	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	37,8 (100)	3	Lisa	100+	No
23	17 (Ej. 4)	152,4 (500)	37,8 (100)	1	Muy rugosa	5	Sí
24	17 (Ej. 4)	91,4 (300)	37,8 (100)	2	Muy rugosa	100+	Sí
25	17 (Ej. 4)	152,4 (500)	54,4 (130)	2	Muy rugosa	60	Sí
26	17 (Ej. 4)	91,4 (300)	54,4 (130)	2	Muy rugosa	100	Sí
27	17 (Ej. 4)	91,4 (300)	54,4 (130)	3	Muy rugosa	100	Sí
28	17 (Ej. 4)	91,4 (300)	54,4 (130)	1	Muy rugosa	20	Sí
29	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	71,1 (160)	1	Lisa	100+	No
30	17 (Ej. 4)	91,4 (300)	71,1 (160)	2	Ligeramente rugosa	100+	No
31	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	71,1 (160)	2	Lisa	100+	No
32	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	71,1 (160)	3	Lisa	100+	No
33	17 (Ej. 4)	152,4 (500)	71,1 (160)	1	Muy rugosa	5	Sí
34	17 (Ej. 4)	152,4 (500)	71,1 (160)	3	Muy rugosa	100	No
35	17 (Ej. 4)	30,5 (100)	54,4 (130)	2	Lisa	100+	No
36	18 (Ej. 4)	30,5 (100)	71,1 (160)	3	Lisa	100	No
37	18 (Ej. 4)	152,4 (500)	71,1 (160)	3	Rugosa	100	Sí
38	18 (Ej. 4)	91,4 (300)	71,1 (160)	3	Rugosa	100	No

30 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.

35

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

Despegado N.º	Muestra 19 PSA- Control	Valor de fuerza de adherencia g/cm (gpli)								
		Muestra 21	Muestra 22	Muestra 29	Muestra 30	Muestra 31	Muestra 32	Muestra 35	Muestra 36	Muestra 38
1	1167,9 (459,8)	741,2 (291,8)	1173,0 (461,8)	694,2 (273,3)	375,9 (148,0)	677,4 (266,7)	1060,2 (417,4)	1062,5 (418,3)	695,7 (273,9)	347,7 (136,9)
2	814,8 (320,8)	188,0 (74,0)	615,0 (242,1)	334,2 (131,6)	82,6 (32,5)	329,4 (129,7)	524,0 (206,3)	497,3 (195,8)	1339,1 (527,2)	109,2 (43,0)
3	698,5 (275,0)	133,1 (52,4)	519,2 (204,4)	283,2 (111,5)	68,8 (27,1)	286,8 (112,9)	459,2 (180,8)	436,6 (171,9)	1150,4 (452,9)	113,8 (44,8)
4	647,0 (254,7)	131,6 (51,8)	465,3 (183,2)	273,3 (107,6)	61,5 (24,2)	264,4 (104,1)	402,8 (158,6)	359,7 (141,6)	1078,7 (424,7)	104,4 (41,1)
5	652,5 (256,9)	123,7 (48,7)	411,0 (161,8)	252,0 (99,2)	60,2 (23,7)	259,8 (102,3)	356,9 (140,5)	327,2 (128,8)	1027,7 (404,6)	106,2 (41,8)

5 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.

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

Despegado N.º	Muestra 19 PSA- Control	Valor de fuerza de adherencia g/cm ((gpli))								
		Muestra 21	Muestra 22	Muestra 29	Muestra 30	Muestra 31	Muestra 32	Muestra 35	Muestra 36	Muestra 38
1	1371,1 (539,8)	688,6 (271,1)	1121,9 (441,7)	733,6 (288,8)	379,0 (149,2)	766,8 (301,9)	1104,1 (434,7)	1098,6 (432,5)	704,3 (277,3)	315,0 (124)
2	1324,9 (521,6)	513,1 (202)	919,7 (362,1)	605,8 (238,5)	295,1 (116,2)	373,4 (147)	832,1 (327,6)	860,3 (338,7)	1136,4 (447,4)	272,5 (107,3)
3	1307,1 (514,6)	592,1 (233,1)	888,0 (349,6)	630,7 (248,3)	294,1 (115,8)	574,8 (226,3)	755,9 (297,6)	816,9 (321,6)	1215,4 (478,5)	270,5 (106,5)
4	1397,8 (550,3)	554,2 (218,2)	799,6 (314,8)	564,4 (222,2)	242,6 (95,5)	607,1 (239)	727,7 (286,5)	734,1 (289)	1254,5 (493,9)	296,7 (116,8)
5	1440,2 (567)	589,0 (231,9)	726,2 (285,9)	601,7 (236,9)	243,6 (95,9)	569,0 (224)	761,7 (299,9)	712,2 (280,4)	1238,25 (487,5)	317,8 (125,1)

15 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 superficie poco lisa debido a la mayor velocidad lineal de 91,4 m/min (300 pies/min).

20 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 adherencia (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 adherencia 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 (véase 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.

25 En comparación, el control de PSA mostró un comportamiento de recuperación únicamente 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 %.

35

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

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 adherencia inicial subjetiva (es decir, baja, media, alta), el aspecto visual tras el despegado, la pegajosidad subjetiva o la tendencia a pegarse a los dedos (es decir, ninguna, baja, media, alta), la durabilidad del recubrimiento (es decir, la prueba ASTM D5204 de resistencia al disolvente MEK) 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-04F;

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

Ensayo realizado	Día 0	Día 3	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
Fuerza de adherencia inicial subjetiva	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cambio en aspecto después del despegado	Sin cambio en el aspecto del adhesivo	Blanqueo irregular de superficie							
Pegajosidad subjetiva	Baja	Baja	Baja	Baja	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Frotado con MEC (N.º de frotados dobles)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
1 <sup>er</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	1404,6 (553)	1440,2 (567)	1419,9 (559)	1404,6 (553)	1176,0 (463)	1524,0 (600)	820,4 (323)	1282,7 (505)	1503,7 (592)
2 <sup>do</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	939,8 (370)	967,7 (381)	957,6 (377)	970,3 (382)	871,2 (343)	952,5 (375)	612,1 (241)	789,9 (311)	883,9 (348)
3 <sup>er</sup> despegado Prom. (g/cm (g/pulgada))	861,1 (339)	899,2 (354)	881,4 (347)	916,9 (361)	845,8 (333)	894,1 (352)	579,1 (228)	762,0 (300)	850,9 (335)
4 <sup>o</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	807,7 (318)	868,7 (342)	863,6 (340)	858,5 (338)	838,2 (330)	828,0 (326)	589,3 (232)	741,7 (292)	828,0 (326)
5 <sup>o</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	789,9 (311)	817,9 (322)	828,0 (326)	820,4 (323)	789,9 (311)	754,4 (297)	574,0 (226)	703,6 (277)	805,2 (317)
Prom. fuerza de adherencia (g/cm (g/pulgada)) de 5 despegados	960,1 (378)	998,2 (393)	990,6 (390)	993,1 (391)	904,2 (356)	990,6 (390)	635,0 (250)	856,0 (337)	975,4 (384)

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

Ensayo realizado	Día 0	Día 3	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7
Fuerza de adherencia inicial subjetiva	H+	H	H	H	H	H	H+	H+	H+
Cambio de aspecto después del despegado	Sin cambio en el aspecto del adhesivo	Daño de superficie							
Pegajosidad subjetiva	Baja	Baja	Baja	Baja	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Frotado con MEC (N.º de frotados dobles)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
1 <sup>er</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	1983,7 (781)	2080,3 (819)	2001,5 (788)	2032,0 (800)	2397,8 (944)	2115,8 (833)	2080,3 (819)	2148,8 (846)	2446,0 (963)
2 <sup>do</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	1318,3 (519)	1488,4 (586)	1440,2 (567)	1498,6 (590)	1696,7 (668)	957,6 (377)	1463,0 (576)	1579,9 (622)	1412,2 (556)
3 <sup>er</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	1112,5 (438)	1231,9 (485)	1295,4 (510)	1318,3 (519)	1087,1 (428)	594,4 (234)	1110,0 (437)	1232,9 (485)	553,7 (218)
4 <sup>o</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	1013,5 (399)	1005,8 (396)	1033,8 (407)	1038,9 (409)	259,1 (102)	271,8 (107)	817,9 (322)	581,7 (229)	266,7 (105)
5 <sup>o</sup> despegado prom. (g/cm (g/pulgada))	980,4 (386)	909,3 (358)	871,2 (343)	916,9 (361)	162,6 (64)	167,6 (66)	637,5 (251)	340,4 (134)	185,4 (73)
Prom. fuerza de adherencia (g/cm (g/pulgada)) de 5 despegados	1282,7 (505)	1343,7 (529)	1358,9 (523)	1361,4 (536)	1120,1 (441)	820,4 (323)	1221,7 (481)	1176,0 (463)	972,8 (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 de cierre reutilizable. Cuando habían pasado tres minutos, el fijador de cierre reutilizable se volvió a despegar y se registró la fuerza de despegado. Se repitió el proceso hasta haberse realizado cinco despegados.
- 10 La fuerza de despegado subjetiva, la pegajosidad subjetiva y los resultados de la prueba de frotado con MEC fueron todos buenos para ambas muestras 17 y 18 independientemente de la duración del contacto adhesivo con adhesivo. Los valores de fuerza de adherencia (es decir, despegado inicial y posteriores en la misma muestra) permanecieron constantes para la muestra 17 independientemente de la duración del contacto adhesivo con 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 (es decir, blanqueamiento 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 la superficie no afectó a las características de eficacia críticas de la pegajosidad del adhesivo o la fuerza de adherencia). Al final, la muestra 17 aguantó algo más, con su fuerza de adherencia bien aumentando a lo largo del tiempo, es decir, recuperando la fuerza de adherencia, o manteniendo en general aproximadamente una pérdida de despegado del 10 % entre despegados consecutivos.
- 20
- 25

Ejemplo 7

5 La muestra 17 de fijador de cierre reutilizable adhesivo de la invención del Ejemplo 4 se comparó con otros tres fijadores de cierre reutilizable adhesivos de la invención, las muestras 39 y 41, que tenían las formulaciones indicadas en la Tabla 14.

Tabla 14: Formulaciones de fijador adhesivo

Muestras	% Componente proporcionado en la formulación de adhesivo final						Relación de Componente de Adhesivo (ACR)
	CN 111 US (oligómero orgánico)	Ricacryl® 3500 (Elastómero)	CN3211 (Agente de pegajosidad)	BR 144 US (oligómero orgánico)	CN 2302 (oligómero orgánico)	Esacure® KTO46 (fotoiniciador)	
17 (Invención)	35	12	50	0	0	3	0,56
39 (Invención)	27	0	50	20	0	3	0,94
40 (Invención)	35	3	39	20	0	3	1,31
41 (Invención)	15	0	45	20	17	3	1,16

10 El componente BR 144 se identifica como un oligómero acrílico (BR144, 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 por UV que tenía una velocidad lineal de aproximadamente 7,6 m/min (25 pies/min) y tres pasadas bajo las lámparas de UV totalizando de aproximadamente 400 mJ/cm<sup>2</sup> a aproximadamente 600 mJ/cm<sup>2</sup>.

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 pegajosidad con bola rodante, 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 cm (2,5 pulgadas) de anchura por aproximadamente 25 17,78 cm (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	Ensayo de frotado con MEC (N.º de frotados dobles)	Fuerza de adherencia inicial - 1 (g/cm de (gpli))	Fuerza de adherencia inicial - 2 (g/cm de (gpli))	Promedio Fuerza de adherencia inicial (g/cm de (gpli))	Distancia de bola rodante (cm [pulgadas])
17	>100	467,4 (184)	485,1 (191)	477,5 (188)	3,81 (1,5)
39	>100	1772,9 (698)	1861,8 (733)	1818,6 (716)	15,24 (6,0)
40	>100	866,1 (341)	845,8 (333)	856,0 (337)	>17,18 (>7,0)
41	>100	853,4 (336)	734,1 (289)	795,0 (313)	>17,78 (>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 tuvieron excelentes velocidades de curado, como quedaba mostrado por la prueba de frotado con MEC. En particular, todas las nuevas formulaciones de muestra, es decir, las muestras 39 a 41 tenían una menor pegajosidad de superficie que la muestra 17 y, en particular, las muestras 40 y 41 40 tenían incluso una menor pegajosidad de superficie, como indicó el hecho de que la bola de vidrio rodase fácilmente por la superficie del fijador de cierre reutilizable y más allá de la muestra de 17,78 cm (7 pulgadas) de largo.

Ejemplo 8

Se sometieron a diversos ensayos de despegados repetidos cuatro fijadores de cierre reutilizable adhesivos de la invención del Ejemplo 7. Las muestras se despegaron inicialmente y se abrieron, y la fuerza de adherencia se midió en gramos por pulgada lineal (gpli) utilizando el método de ensayo ASTM D3330/D3330M-04 método 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 de despegado	Fuerza de adherencia media (g/cm (gpli))			
	17 (Invención)	17 (Invención)	17 (Invención)	17 (Invención)
1	1832,4 (721,4)	1832,4 (721,4)	1832,4 (721,4)	1832,4 (721,4)
2	1334,8 (525,5)	1334,8 (525,5)	1334,8 (525,5)	1334,8 (525,5)
3	1213,6 (477,8)	1213,6 (477,8)	1213,6 (477,8)	1213,6 (477,8)
4	1126,7 (443,6)	1126,7 (443,6)	1126,7 (443,6)	1126,7 (443,6)
5	1074,4 (423)	1074,4 (423)	1074,4 (423)	1074,4 (423)
6	998,0 (392,9)	998,0 (392,9)	998,0 (392,9)	998,0 (392,9)
7	951,2 (374,5)	951,2 (374,5)	951,2 (374,5)	951,2 (374,5)
8	895,6 (352,6)	895,6 (352,6)	895,6 (352,6)	895,6 (352,6)
9	844,8 (332,6)	844,8 (332,6)	844,8 (332,6)	844,8 (332,6)
10	829,6 (326,6)	829,6 (326,6)	829,6 (326,6)	829,6 (326,6)

Ejemplo 9

Se repitió la prueba de retardo al cabo de 24 horas utilizando las mismas cuatro 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, es decir, a 22,2 °C (72 °F) y a una humedad relativa (HR) de 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 adherencia media (g/cm (gpli))				
	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1
17 (Invención)	1798,6 (708,1)	1798,6 (708,1)	1798,6 (708,1)	1798,6 (708,1)	1798,6 (708,1)
39 (Invención)	1411,0 (555,5)	1411,0 (555,5)	1411,0 (555,5)	1411,0 (555,5)	1411,0 (555,5)
40 (Invención)	2061,7 (811,7)	2061,7 (811,7)	2061,7 (811,7)	2061,7 (811,7)	2061,7 (811,7)
41 (Invención)	1191,8 (469,2)	1191,8 (469,2)	1191,8 (469,2)	1191,8 (469,2)	1191,8 (469,2)

Las cuatro muestras mantienen su eficacia de despegado durante el período de prueba de cinco días, sin que ninguna muestra diera un valor inferior a 1016 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, es decir, a 22,2 °C (72 °F) y a una HR de 50 % hasta que se volvieron a despegar y se

## ES 2 710 102 T3

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*

5

Muestras	Fuerza de adherencia (g/cm (gpli))				
	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1	Despegado inicial, día 1
17 (Invención)	1765,3 (695)	1765,3 (695)	1765,3 (695)	1765,3 (695)	1765,3 (695)
39 (Invención)	1593,3 (627,3)	1593,3 (627,3)	1593,3 (627,3)	1593,3 (627,3)	1593,3 (627,3)
40 (Invención)	1956,8 (770,4)	1956,8 (770,4)	1956,8 (770,4)	1956,8 (770,4)	1956,8 (770,4)
41 (Invención)	1287,5 (506,9)	1287,5 (506,9)	1287,5 (506,9)	1287,5 (506,9)	1287,5 (506,9)

Aunque los datos muestran un ligero descenso en la fuerza de adherencia, los valores de despegado siguen siendo superiores a 508 g/cm (200 gpli) después de cinco ciclos de despegado/contaminación con granos de café enteros.

### 10 Ejemplo 11

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

**REIVINDICACIONES**

1. Un adhesivo sensible a la presión curable por UV que comprende:

de 1 a 90 por ciento de un oligómero acrílico curable por UV, en donde el oligómero acrílico curable por UV es un éster de ácido acrílico de un aceite vegetal, 1 a 65 por ciento de un componente de control de la pegajosidad, en donde el componente de control de la pegajosidad es un oligómero acrilado de uretano alifático, y opcionalmente de 5 a 20 por ciento de al menos un material elastomérico que comprende al menos un éster acrilado o metacrilado curable de un polímero elastomérico con terminación hidroxilo;

una adhesive component ratio (relación de componente adhesivo - ACR) del adhesivo sensible a la presión definida por la fórmula (A), en donde el porcentaje en peso del oligómero acrílico curable por UV con respecto a la suma de los porcentajes en peso del componente de control de la pegajosidad y el material elastomérico es de 0,5 a 1,5

$$\frac{\text{(oligómero acrílico curable por UV)}}{\text{(componente de control de la pegajosidad + material elastomérico)}} \quad (A);$$

la ACR eficaz para que el adhesivo sensible a la presión curado por UV, cuando se cure, forme una primera fuerza de adherencia de 0,772 N/cm a 3,47 N/cm de (78,7 g/cm (200 gramos por pulgada lineal [gpli]) a 354,3 g/cm [900 gpli]), medido según la norma ASTM D3330/D3330M - 04 método F, y hasta cinco adherencias consecutivas cada una de 30 a 200 por ciento de la primera adherencia y una primera adherencia consecutiva después de ensuciar con restos al menos el 50 por ciento de la primera adherencia; y

una mezcla líquida del oligómero acrílico curable por UV, el componente de control de la pegajosidad y el material elastomérico opcional son compatibles para que la mezcla líquida siga siendo un líquido estable que es homogéneo sin separación de fases durante al menos 3 días a 21,1 hasta 23,9 °C (de 70 a 75 °F).

2. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el éster de ácido acrílico tiene una funcionalidad reactiva de al menos 2,0.

3. El adhesivo sensible a la presión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material elastomérico incluye uno de los ésteres acrilados o ésteres metacrilados elastoméricos curables seleccionados del grupo que consiste en polibutadieno, polibutadieno saturado y poliuretano.

4. El adhesivo sensible a la presión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el adhesivo tiene una viscosidad de 10.000 mPas a 50.000 mPas (de 10.000 cPs a 50.000 cPs) medida a 21,1 hasta 23,9 °C (de 70 a 75 °F).

5. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 4, en donde la viscosidad es 2000 mPas (2000 cPs) o menos medida a 71,1 °C (160 °F).

6. El adhesivo sensible a la presión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el adhesivo presenta una pegajosidad a una bola rodante de 10,2 a 35,6 cm (de 4 a 14 pulgadas), según la medición utilizando el método de ensayo modificado ASTM D3121, donde el ensayo modificado utiliza una bola de vidrio con un diámetro de 3,2 mm (1/8 pulgadas) y un punto de liberación de 50,8 mm (dos pulgadas) sobre la rampa.

7. Un método para curar un adhesivo sensible a la presión curable por UV que comprende las etapas de:

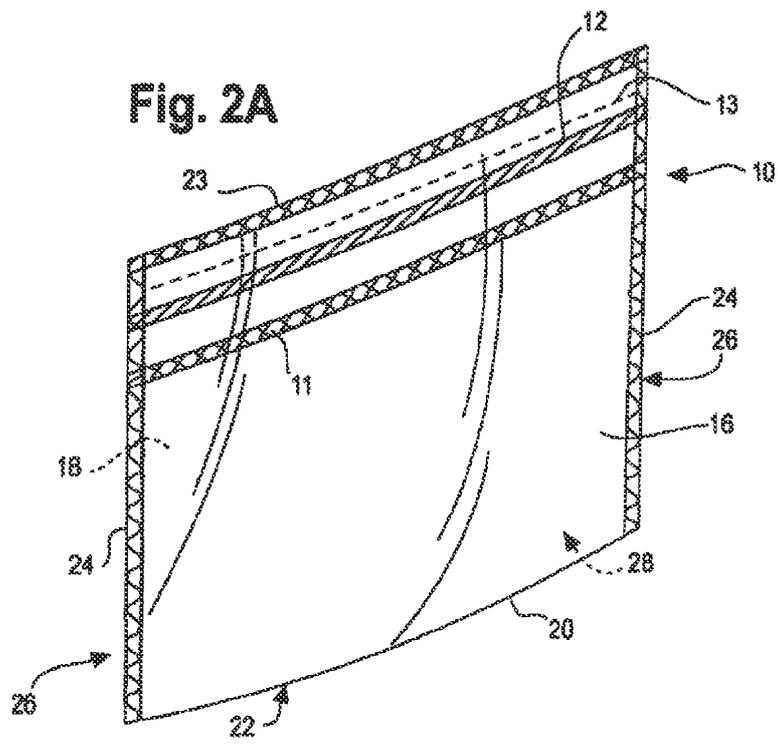
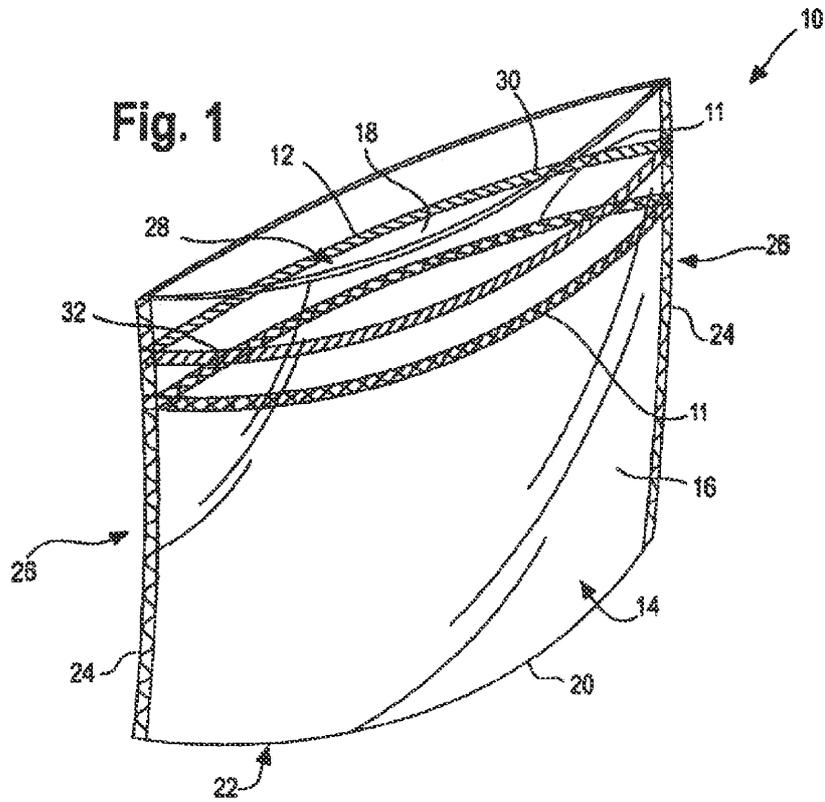
proporcionar un adhesivo sensible a la presión curable por UV que comprende de 1 a 90 por ciento de un oligómero acrílico curable por UV, en donde el oligómero acrílico curable por UV es un éster de ácido acrílico de un aceite vegetal, de 1 a 65 por ciento de un componente de control de la pegajosidad, en donde el componente de control de la pegajosidad es un oligómero acrilado de uretano alifático, y opcionalmente de 5 a 20 por ciento de al menos un material elastomérico que comprende al menos un éster acrilado o metacrilado curable de un polímero elastomérico con terminación hidroxilo para obtener una adhesive component ratio (relación de componentes de adhesivo - ACR) del adhesivo sensible a la presión definida por la fórmula (A), donde el porcentaje en peso del oligómero acrílico curable por UV con respecto a la suma de los porcentajes en peso del componente de control de la pegajosidad y el material elastomérico es de 0,5 a 1,5

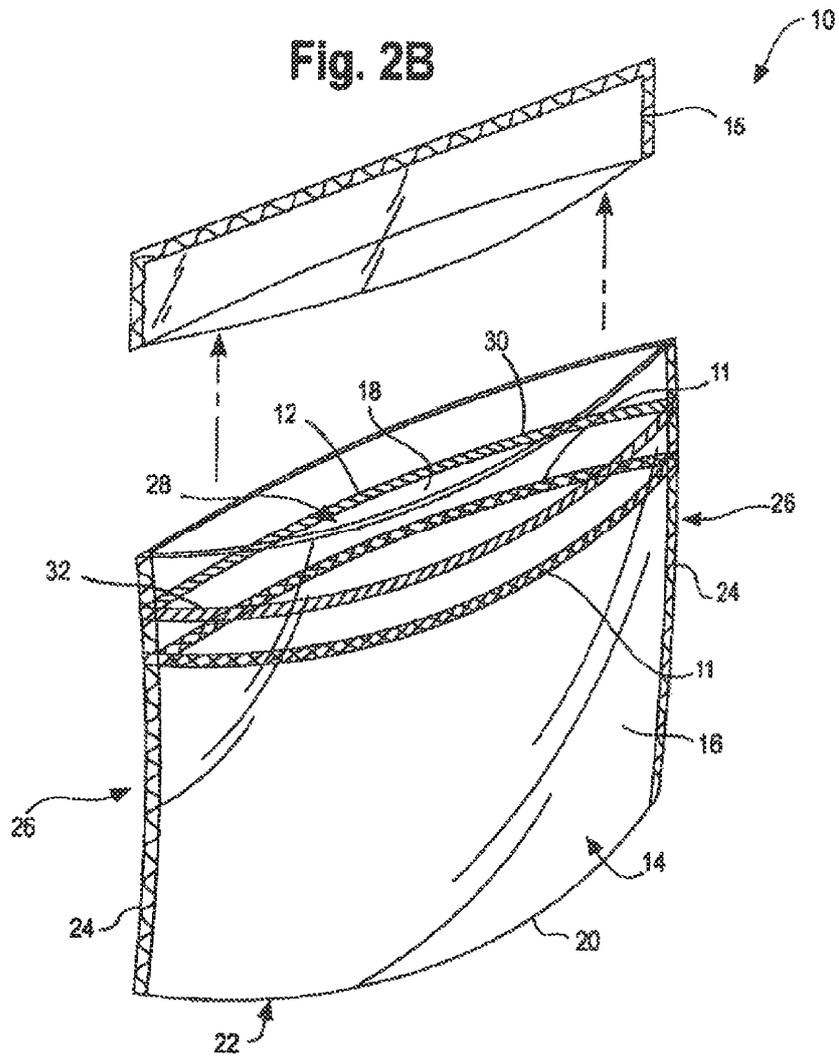
(oligómero acrílico curable por UV)

(A); y

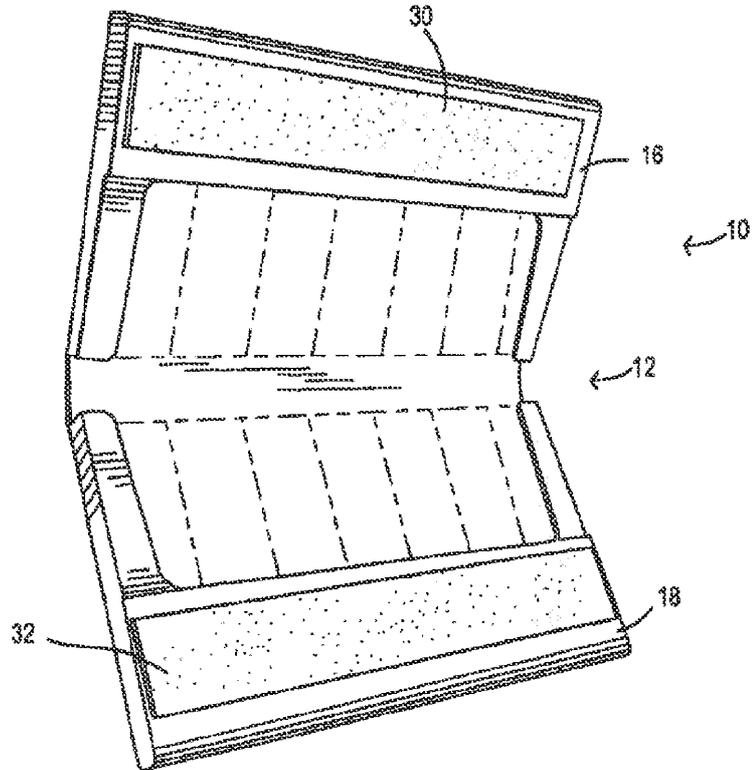
(componente de control de la  
pegajosidad + material elastomérico)

- 5 curar el adhesivo sensible a la presión curable por UV con radiación ultravioleta suministrada a una energía entre 100 y 800 mJ/cm<sup>2</sup> de modo que el adhesivo sensible a la presión curable por UV, cuando se cure, soporte al menos 100 frotados dobles con metiletilcetona, medidos utilizando ASTM D5402-06;
- 10 en donde la ACR es eficaz para que el adhesivo sensible a la presión curable por UV, cuando se cure, forme una primera fuerza de adherencia de 0,772 N/cm a 3,47 N/cm (78,7 g/cm (200 gramos por pulgada lineal [gpli]) a 354,3 g/cm [900 gpli]), medida según la norma ASTM D3330/D3330M - 04 método F, y hasta cinco adherencias consecutivas cada una de 30 a 200 por ciento de la primera adherencia y una primera adherencia consecutiva después de ensuciar con restos al menos el 50 por ciento de la primera adherencia; y
- 15 en donde una mezcla líquida del oligómero acrílico curable por UV, el componente de control de la pegajosidad y el material elastomérico opcional son compatibles de modo que la mezcla líquida siga siendo un líquido estable que es homogéneo sin separación de fases durante al menos 3 días a 21,1 hasta 23,9 °C (de 70 y 75 °F).
8. El método de la reivindicación 7, en donde el material elastomérico incluye uno de los ésteres acrilados o de los ésteres metacrilados elastoméricos curables seleccionados del grupo que consiste en polibutadieno, polibutadieno saturado y poliuretano.
- 20 9. El método de la reivindicación 7, en donde el adhesivo tiene una viscosidad por debajo de 50.000 mPas (50.000 cPs) medida a 21,1 hasta 23,9 °C (de 70 y 75 °F).
- 25 10. El método de la reivindicación 9, en donde la viscosidad es 2000 mPas (2000 cPs) o menos a 71,1 °C (160 °F).

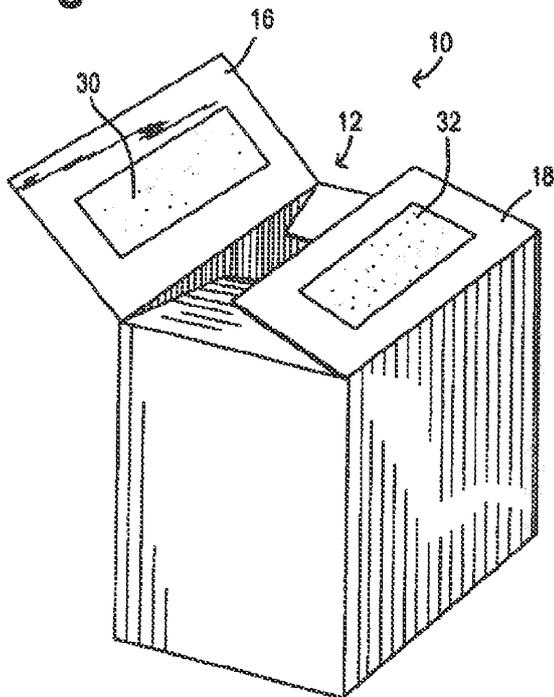




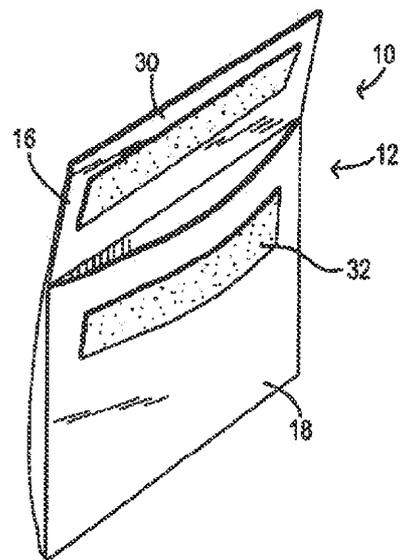
**Fig. 3A**



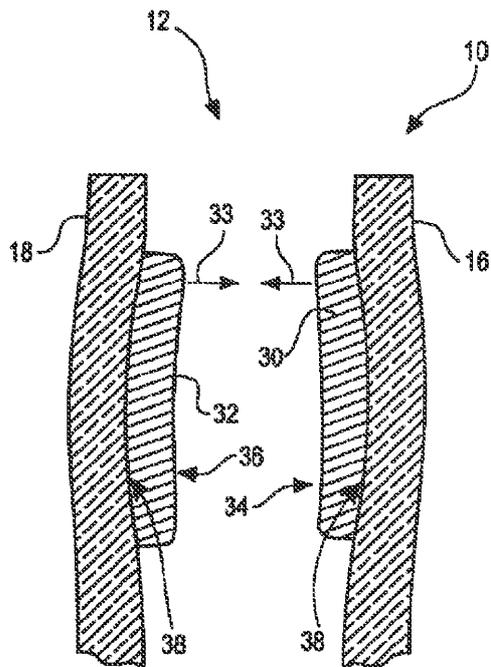
**Fig. 3B**

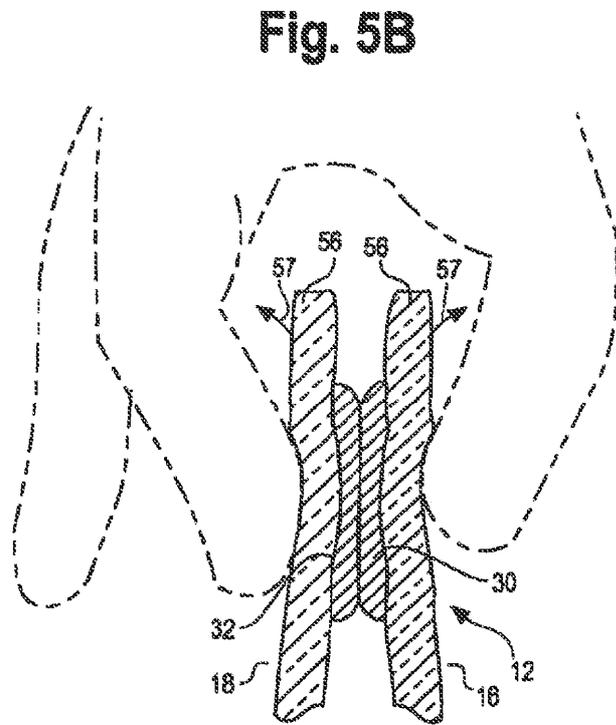
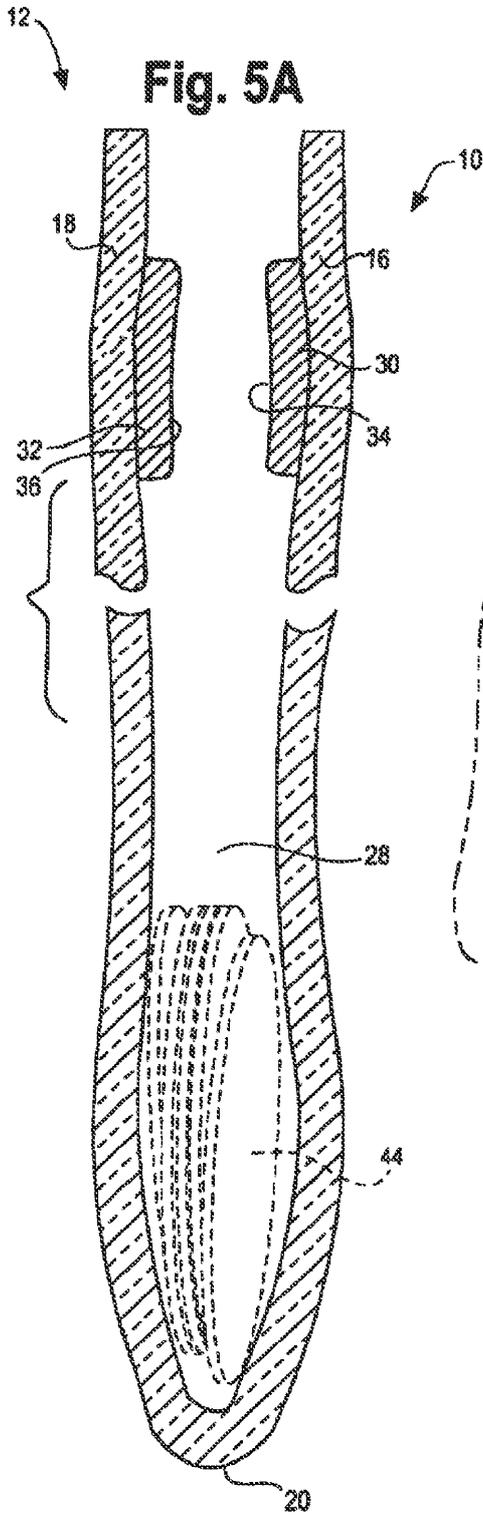


**Fig. 3C**



**Fig. 4**





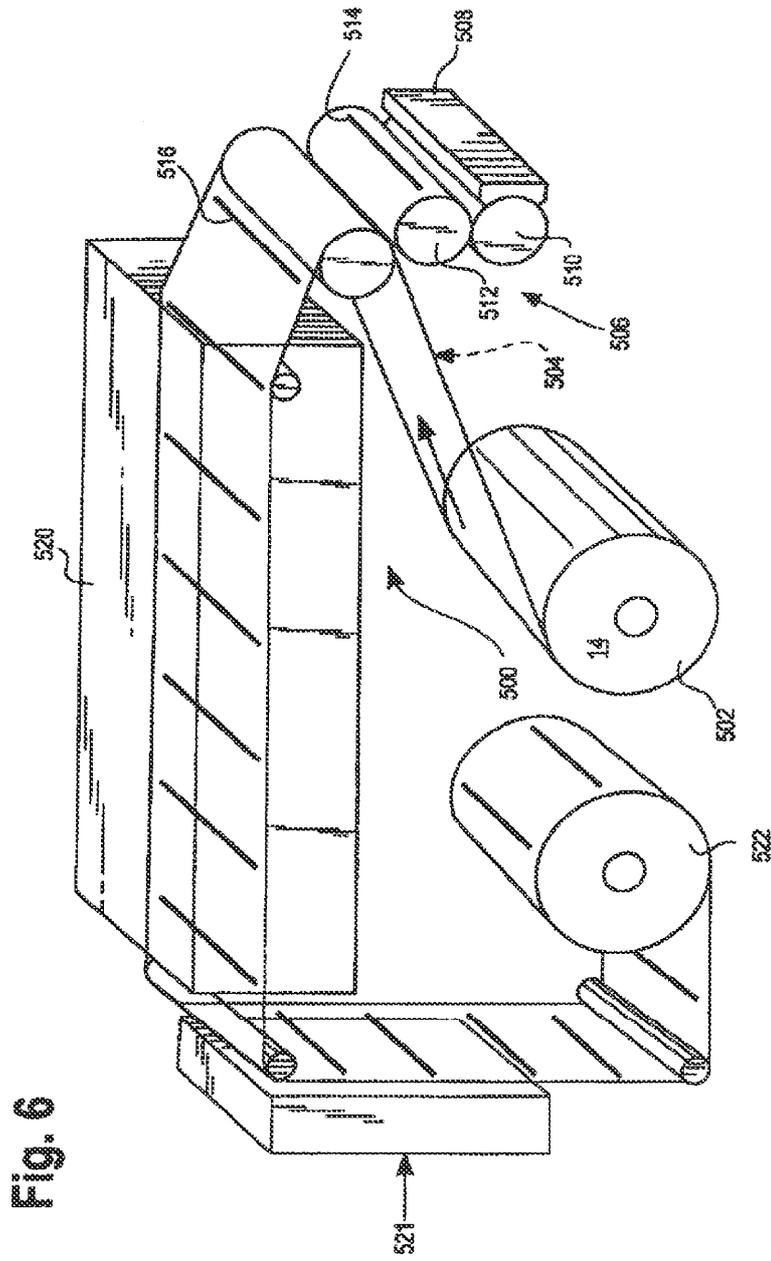


Fig. 6

Fig. 7

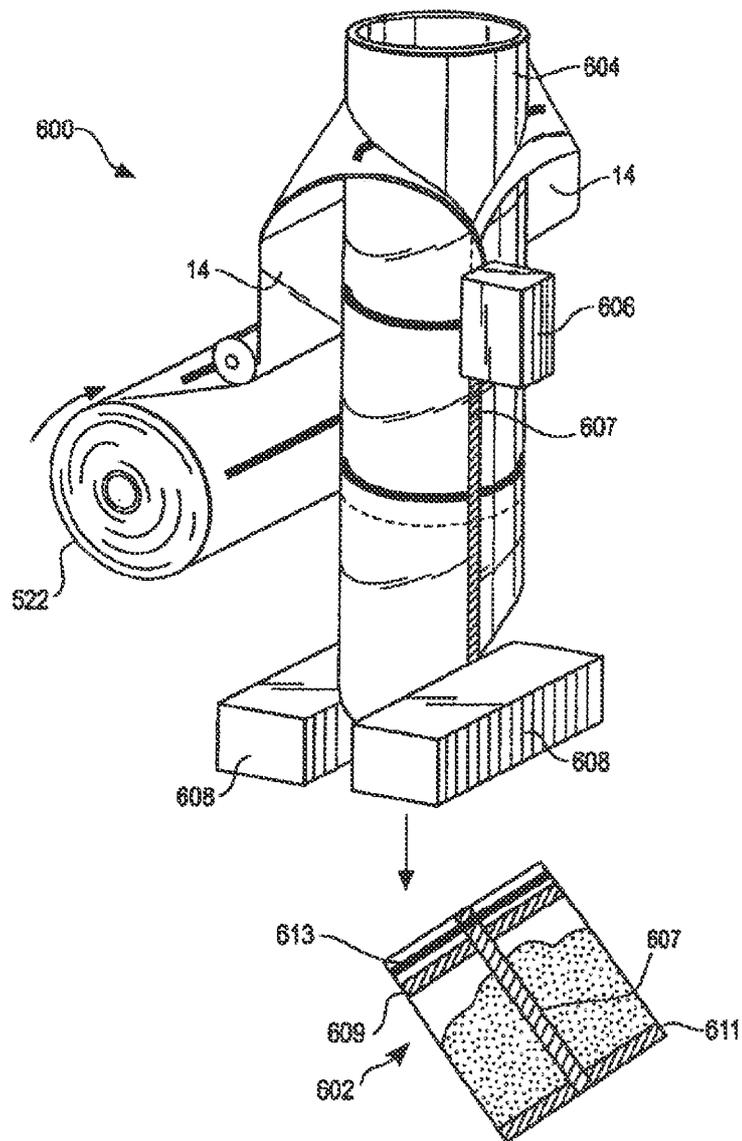
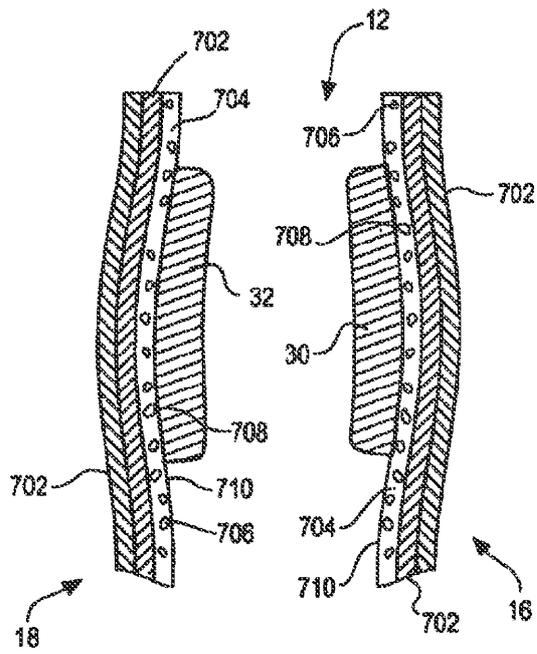


Fig. 8



**Fig. 9**

