



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

(11) PI 0307034-4 B1

(22) Data do Depósito: 21/01/2003

(45) Data de Concessão: 08/12/2015

(RPI 2344)



(54) Título: ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO, MATERIAL DE EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADO E EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADA

(51) Int.Cl.: C09J 4/00; C08F 220/28

(30) Prioridade Unionista: 22/01/2002 US 60/349.429

(73) Titular(es): ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL PROPERTY LLC

(72) Inventor(es): KEVIN D. REA, STEPHEN C. LAPIN, PAUL EUGENE SNOWWHITE JR.

“ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO, MATERIAL DE EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADO E EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADA”

1 Campo da Invenção

5 A invenção refere-se a um material de embalagem flexível, laminado, curado por radiação. A invenção também se refere a uma composição adesiva curável por radiação apropriada para uso na formação do material de embalagem flexível e laminado.

2 Antecedentes da Invenção

10 A embalagem flexível é amplamente utilizada para aplicações em alimentos, não alimentos e farmacêuticas. A embalagem flexível utiliza uma ampla gama de tipos diferentes de materiais incluindo vários tipos de películas de plástico, papel e folha de alumínio. As películas de plástico incluem diversos tipos de poliolefinas, poliésteres e poliamidas. As películas podem ser várias combinações de homopolímeros, copolímeros e misturas de polímeros. As películas podem ser uma camada única ou podem ser co-extrudadas em múltiplas camadas. As películas também são comumente revestidas,
15 metalizadas ou de outro modo tratadas para aumentar o desempenho da embalagem resultante. Materiais de embalagem são selecionados com base em uma variedade de fatores incluindo propriedades de barreira desejadas, aparência, custo, sensação física, capacidade de impressão, propriedades de vedação, características de abertura fácil e características de re-fechamento.

20 Duas classes principais de materiais de embalagem flexíveis são: 1) embalagem mono-trama, que inclui uma mono-trama de uma película co-extrusada; e 2) embalagem laminada. A embalagem laminada é freqüentemente desejável devido ao fato de que é vantajoso combinar duas ou mais tramas a fim de obter as propriedades desejadas da embalagem resultante. Os motivos para usar construções de embalagem laminada
25 incluem: 1) conter os gráficos entre camadas a fim de fornecer proteção e aparência aperfeiçoada; 2) manter o frescor do produto tirando proveito das propriedades de barreira das camadas individuais; 3) combinar uma trama estável a calor para impressão com uma trama vedável a calor para vedação da embalagem; 4) fornecer propriedades de manipulação e sensação desejáveis a fim de maximizar a atração para o consumidor;
30 5) aumentar a resistência da embalagem a fim de manter integridade para enchimento, transporte e manipulação pelo consumidor.

Várias tecnologias diferentes são utilizadas para ligar as camadas utilizadas em embalagem laminada. Duas classes de tecnologia de laminação são laminação por extrusão e laminação adesiva. A laminação por extrusão envolve a fusão e depósito de
35 uma camada de resina plástica térmica como polietileno entre duas tramas de materiais de embalagem. Os tipos diferentes de adesivos atualmente utilizados para laminar

materiais de embalagem flexíveis incluem: 1) base de solvente de um componente; 2) base de solvente de dois componentes; 3) base de água de um componente; 4) base de água de dois componentes; e 5) sem solvente de dois componentes.

Adesivos de base de solvente têm limitações inerentes que incluem: 1) emissão
5 de compostos orgânicos voláteis (VOCs); 2) custo elevado de incineração de solvente ou equipamento de recuperação; 3) inflamabilidade; e 4) análise e controle de solventes residuais na embalagem.

Adesivos à base de água têm limitações inerentes que incluem: 1) a necessidade
10 de equipamento de secagem estendido; 2) o efeito de calor utilizado em secagem sobre películas de embalagem termicamente sensíveis; 3) taxas de secagem variável dependentes de níveis de umidade ambiente; e 4) dificuldade em iniciar e parar devido à secagem de adesivo no equipamento de aplicação.

Qualquer sistema de dois componentes (base de solvente, base de água, ou sem
15 solvente) tem desvantagens inerentes que incluem: 1) a necessidade de mistura precisa dos dois componentes; 2) vida de recipiente limitada dos componentes misturados, e 3) o atraso de tempo (tipicamente 2 a 5 dias) necessário para que os dois componentes reajam a fim de obter as propriedades adesivas finais. Outras limitações associadas aos adesivos sem solvente de dois componentes incluem: 1) a necessidade de equipamento de aplicação aquecido; e 2) aminas aromáticas tóxicas residuais, que são subprodutos
20 de sistemas de cura à base de isocianato.

Adesivos curáveis por radiação podem oferecer potencialmente inúmeras
vantagens em relação a esses outros adesivos de laminação de embalagem flexível. Podem oferecer: 1) composições de uma parte estáveis; 2) pouco ou nenhum VOCs; e 3) desempenho adesivo total imediatamente após cura. Os adesivos de laminação curáveis
25 por UV exigem pelo menos uma camada de material de embalagem que seja suficientemente transparente para permitir penetração de luz UV a fim de curar o adesivo. A cura EB tem a vantagem adicionada de ser capaz de penetrar em materiais de embalagem opacos ou impressos a fim de curar o adesivo.

O principal desafio no desenvolvimento de adesivos de laminação curáveis por
30 radiação são: 1) fornecer ligação e resistência química que seja adequada para aplicação de embalagem desejada; e 2) ter baixo odor, contaminação e migração para permitir embalagem de produtos alimentícios e farmacêuticos.

Materiais curáveis por radiação como tintas e revestimentos se baseiam
35 genericamente em monômeros e oligômeros reativos com peso molecular relativamente baixo. Os componentes são projetados para serem convertidos em polímeros com peso molecular elevado mediante irradiação UV ou EB. Conversões elevadas dos componentes de baixo peso molecular podem ser obtidas; entretanto, uma certa

quantidade residual de monômero ou oligômeros permanece normalmente. Esses componentes residuais podem ser responsáveis por questões de odor, contaminação e migração na embalagem. A técnica de tinta curáveis por radiação e revestimentos não trata dos mesmos problemas associados a materiais de embalagem laminados flexíveis e
5 desse modo, uma pessoa versada no estado da técnica não seria motivada para considerar o estado da técnica de revestimentos e tintas curáveis por radiação ao tratar dos problemas associados a adesivos curáveis por radiação para uso em laminados.

Uma discussão das questões associadas ao uso de materiais curáveis por radiação em aplicações de embalagem de alimentados pode ser encontrada no Pedido
10 PCT número WO 02/081576 (Chatterjee), que é aqui incorporado mediante referência. As composições reveladas por Chatterjee contêm água, que é deslocada da tinta ou revestimento mediante cura por radiação. Isto não pode ser feito com um adesivo de laminação uma vez que a água ficaria retida entre duas camadas de materiais de embalagem e, desse modo, Chatterjee não é útil no tratamento dos problemas
15 associados a adesivos curáveis por radiação para uso na fabricação de laminados.

Em adesivos de laminação curáveis por radiação, os componentes com baixo peso molecular residuais são inicialmente encontrados no adesivo curado, que é localizado entre duas camadas de materiais de embalagem. Alguns tipos de materiais de embalagem, como folha de alumínio, são bons materiais de barreira e são eficazes para
20 evitar migração de componentes com baixo peso molecular no produto farmacêutico ou alimentício. Outros materiais de embalagem, como materiais à base de poliolefina, são conhecidos como sendo barreiras menos eficazes à migração de compostos orgânicos com baixo peso molecular. Desse modo, há necessidade de um material adesivo curável por radiação que quando adequadamente curado apresente migração substancialmente
25 reduzida através de camadas em um material de embalagem flexível laminado.

Materiais de embalagem flexíveis também têm problemas com deslaminação das camadas durante uso normal, em especial quando a embalagem contém líquidos agressivos ou certos produtos alimentícios agressivos. A deslaminação também pode ser uma questão durante processamento ou embalagem. Isto pode incluir a adição de
30 fechos, enchimento, vedação, e processamento térmico. Desse modo, há necessidade de um material adesivo curável por radiação que quando adequadamente curado apresente adesão suficiente para evitar deslaminação das camadas durante uso normal.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um objetivo da invenção é fornecer materiais de embalagem flexíveis, laminados,
35 curados por radiação, os quais não lixiviam monômeros curáveis por radiação residuais nos conteúdos dos mesmos e apresentam adesão suficiente para evitar deslaminação das camadas durante uso normal.

Outro objetivo é fornecer adesivos de laminação curáveis por radiação que podem ser utilizados para formar materiais de embalagem flexíveis laminados os quais não lixiviam monômeros curáveis por radiação nos conteúdos dos mesmos e apresentam adesão suficiente para evitar deslaminção das camadas durante uso normal.

5 O objetivo acima e outros objetivos são surpreendentemente obtidos pelo uso de um adesivo de laminação curável por radiação formulado de monômeros funcionais de ácido carboxílico e compostos de titanato orgânico.

A invenção provê um material de embalagem flexível laminado novo apropriado para conter um produto do tipo alimentício ou farmacêutico que compreende pelo menos 10 duas camadas de materiais de embalagem flexíveis ligadas juntas por um adesivo de laminação curado por radiação, em que o adesivo de laminação curável por radiação compreende pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros de (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto de hidróxi (met) acrilato com um anidrido orgânico, e aproximadamente 0,1 a 15 aproximadamente 20% em peso de pelo menos um selecionado do grupo que consiste em titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, aluminatos orgânicos e zinco orgânico. Titanatos orgânicos e zirconatos orgânicos são preferidos, com titanatos orgânicos sendo mais preferidos.

A invenção também provê um adesivo de laminação curável por radiação novo 20 que compreende pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros de (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto de hidróxi (met) acrilato com um anidrido orgânico, e 0,1 a 20% em peso de pelo menos um selecionado do grupo que consiste em titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, aluminatos orgânicos e zinco orgânico. Titanatos orgânicos e zirconatos 25 orgânicos são preferidos, com titanatos orgânicos sendo mais preferidos.

A presente invenção também se refere a produtos embalados no material de embalagem flexível.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 ilustra uma vista em seção transversal lateral de um material de 30 embalagem flexível, laminado curado por radiação;

A figura 2 ilustra uma vista em seção transversal lateral de um material de embalagem flexível, laminado, curado por radiação;

A figura 3 ilustra uma vista em seção transversal lateral de um material de embalagem flexível, laminado, curado por radiação;

35 A figura 4 ilustra uma vista lateral de um processo de laminação por radiação; e
A figura 5 ilustra uma vista em seção transversal lateral de um produto embalado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Adesivo de laminação curável por radiação.

O adesivo de laminação curável por radiação (doravante mencionado como "composição adesiva curável por radiação") compreende pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros curáveis por radiação, funcionais de ácido carboxílico (doravante mencionados como "monômero funcional de ácido carboxílico"). De preferência, a composição adesiva curável por radiação compreende pelo menos 80% em peso de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico, e preferivelmente pelo menos 90% em peso de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico. Toda % em peso se baseia no peso total da composição curável por radiação a menos que determinado de outro modo aqui. Embora a composição curável por radiação possa conter monômeros funcionais não de ácido carboxílicos convencionais se desejado, de preferência substancialmente todos os monômeros curáveis por radiação presentes no adesivo curável por radiação compreendem pelo menos um grupo funcional de ácido carboxílico.

De preferência, os monômeros funcionais de ácido carboxílico são selecionados de tal modo que quando um laminado curado por radiação é formado utilizando o adesivo curável por radiação, o laminado apresente uma quantidade inferior a 50 ppb de extração de monômero não curado. Como mostrado no Exemplo 5, uma pessoa versada no estado da técnica será facilmente capaz de selecionar monômero(s) funcional(is) de ácido carboxílico a fim de fornecer um valor de extração apropriado para um material de embalagem flexível desejável.

O monômero funcional de ácido carboxílico tem de preferência um peso molecular médio numérico de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000, preferivelmente de aproximadamente 150 a aproximadamente 2000, e mais preferivelmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500. O tipo mais simples de monômero funcional de ácido carboxílico é ácido acrílico. Entretanto, ácido acrílico não é desejável devido ao odor, toxicidade e baixo peso molecular. Portanto, composições adesivas curáveis por radiação preferidas são substancialmente livres de ácido acrílico.

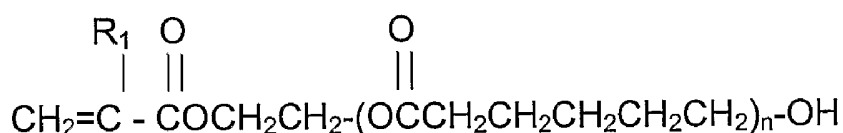
Uma pessoa versada no estado da técnica será facilmente capaz de formar o monômero funcional de ácido carboxílico desejado baseado em mecanismos de reação bem conhecidos. Por exemplo, utilizando a reação bem conhecida entre um grupo funcional de hidroxila e um anidrido, um composto contendo tanto um grupo funcional de hidroxila como um grupo funcional curável por radiação desejado pode se reagido com um composto de anidrido para formar o monômero funcional carboxílico desejado. Anidridos apropriados incluem, porém não se limitam a: anidrido ftálico; anidrido maléico; anidrido trimelítico; anidrido tetraidroftálico; anidrido hexaidroftálico; anidrido tetracloroftálico; anidrido adípico; anidrido azeláico; anidrido sebácico; anidrido succínico;

anidrido glutárico; anidrido malônico; anidrido pimélico; anidrido subérico; anidrido 2,2-dimetil succínico; anidrido 3,3-dimetilglutárico; anidrido 2,2-dimetil glutárico; anidrido dodecenil succínico; anidrido metil ná dico; anidrido succínico octenila; anidrido HET; e similares.

5 O composto contendo um grupo funcional de hidroxila e um grupo funcional curável por radiação (“composto curável por radiação, funcional hidróxi”) pode conter qualquer grupo funcional curável por radiação desejável apropriado para a aplicação desejada. O grupo funcional curável por radiação compreende de preferência insaturação etilênica. Os exemplos de insaturação etilênica apropriada incluem acrilato,
10 metacrilato, estireno, éter vinil, éster vinil, acrilamida N-substituída – amida de vinil, ésteres de maleato ou ésteres de fumarato. De preferência, a insaturação etilênica é fornecida por um grupo de acrilato ou metacrilato O uso do termo “(met)acrilato” se refere a acrilato ou metacrilato ou misturas dos mesmos.

Os exemplos de compostos curáveis por radiação, funcionais hidróxi apropriados
15 contendo grupos de (met)acrilato incluem os seguintes, porém não se limitam a: (met)acrilato de 2-hidróxi etila, (met)acrilato de 2-hidróxi propila; (met)acrilato 2-hidróxi butila; (met)acrilato 2-hidróxi 3-feniloxi propila; mono(met)acrilato 1,4-butanodiol; (met)acrilato 4-hidróxi cicloexila; mono(met)acrilato 1,6-hexanodiol; mono(met)acrilato neopentilglicol; di(met)acrilato trimetilol propano; di(met)acrilato trimetilol etano; tri(met)
20 acrilato pentaeritritol; penta(met)acrilato dipentaeritritol; e

(met)acrilatos hidróxi funcionais representados pela seguinte fórmula

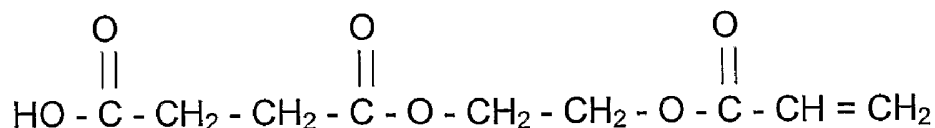


onde R₁ é um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila e n é um número inteiro
25 de 1 a 5. Exemplos comercialmente disponíveis incluem os pré-polímeros de (met)acrilato terminados em hidróxi vendidos como pré-polímeros “Tone” (Dow Chemical). Os compostos de (met)acrilato podem ser utilizados individualmente ou em mistura de dois ou mais dos mesmos. Entre esses compostos de (met)acrilato, (met)acrilato 2-hidróxi etila e (met)acrilato 2-hidróxi propila são especialmente preferidos.
30 Os exemplos de compostos hidróxi funcionais, curáveis por radiação tendo grupos funcionais de éter de vinila incluem, por exemplo, éter de vinila 4-hidróxi butila e éter de monovinila de trietileno glicol.

De preferência, o grupo funcional curável por radiação é acrilato ou metacrilato, com acrilato sendo o mais preferido.

35 Um monômero funcional de ácido carboxílico particularmente preferido é o produto da reação de acrilato de 2-hidróxi etila (HEA) com ácido succínico, como

mostrado na seguinte fórmula



Se desejado, o monômero funcional de ácido carboxílico também pode ser formado
 5 pela reação de um composto funcional de ácido dicarboxílico apropriado com um
 composto curável por radiação, hidróxi funcional. Entretanto, esse método não é
 preferido uma vez que água é formada durante a reação do grupo hidroxila com um
 grupo de ácido carboxílico, cuja água deve ser removida antes do uso do monômero
 carboxílico na composição adesiva curável por radiação.

10 Monômeros funcionais de ácido carboxílico e oligômeros também podem ser
 formados por várias combinações de polianidridos e/ou polióis, como desejado.

Embora não preferidas, formas oligoméricas de ácido acrílico também podem ser
 utilizadas como o monômero funcional de ácido carboxílico, que pode ser formado, por
 exemplo, pela dimerização ou trimerização de ácido acrílico por reações de auto-adição
 15 bem conhecidas. Um composto de dímero estável é acrilato de betacarboxi etila
 ("BCEA"). Entretanto, BCEA não é preferido uma vez que contém normalmente
 quantidades residuais de ácido acrílico.

Uma pessoa versada no estado da técnica será facilmente capaz de formular a
 composição adesiva curável por radiação a fim de fornecer uma viscosidade apropriada
 20 para a aplicação desejada. Normalmente, a viscosidade da composição adesiva curável
 por radiação deve ser baixa, por exemplo aproximadamente 3000 centipoise ou menos,
 na temperatura de aplicação, para facilitar aplicação ao substrato. Normalmente, a
 temperatura de aplicação é temperatura ambiente (25°C). Entretanto, temperaturas de
 aplicação mais elevadas podem ser utilizadas como desejado. O monômero funcional de
 25 ácido carboxílico tem de preferência baixa viscosidade, a fim de evitar o uso de
 monômeros diluentes para fornecer uma viscosidade que seja apropriada para aplicação
 do adesivo curável por radiação a uma camada de material de embalagem flexível.
 Viscosidades apropriadas do monômero funcional carboxílico incluem de
 aproximadamente 50 a aproximadamente 10.000 centipoise na temperatura de
 30 aplicação, preferivelmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 5000 centipoise
 na temperatura de aplicação.

Verificou-se também que certas combinações de monômeros funcionais de ácido
 carboxílico são vantajosas devido a suas características de ligação aperfeiçoadas e
 propriedades de migração reduzida. Em particular, monômeros formados da reação de
 35 acrilatos de hidroxila e anidridos succínicos substituídos por alqueno ou anidrido ftálico
 são úteis em formulações para melhorar a resistência à água do laminado acabado. Os

monômeros podem ser utilizados em diversas razões. A razão preferida dependerá dos materiais específicos que estão sendo ligados, como mostrado no Exemplo 5. Uma pessoa versada no estado da técnica será facilmente capaz de selecionar combinações apropriadas de monômeros funcionais de ácido carboxílico a fim de fornecer as propriedades desejadas de migração e adesão para a camada selecionada de material de embalagem flexível com base na revelação aqui fornecida, sem experimentação indevida.

Quando o adesivo curável por radiação é formulado para cura por exposição à luz visível, luz ultravioleta, ou similar, um ou mais fotoiniciadores e/ou fotossensibilizadores podem ser utilizados como iniciadores de polimerização para aumentar a velocidade de cura. Os exemplos de fotoiniciadores e fotossensibilizadores apropriados incluem porém não se limitam a: 2,2'-(2,5-tiofenediil)bis(5-terc-butil benzoxazol); 1-hidróxi cicloexil fenil cetona; 2,2-dimetóxi-2-fenil acetofenona; xantona; fluorenona; antraquinona; 3-metil acetofenona; 4-clorobenzofenona; 4,4'-dimetoxi benzofenona; 4,4'-diaminobenzofenona; cetona de Michler; benzofenona; éter de propil benzoína; éter de etila benzoína; benzil dimetil cetil, 1-(4-isopropil fenila)-2- hidróxi-2- metil propano-1-ona; 2-hidróxi-2-metila-1 fenil propano-1- ona; tioxantona formato de metil benzoíla; dietil tioxantona; 2-isoprpil tioxantona; 2-clorotioxantona; 2-metila-1-(4-metil tio) fenila)-2-morfolino propano-1-ona; e óxido de 2,4,6-trimetil benzoil difenil fosfina. Exemplos comercialmente disponíveis incluem IRGACURE 184, 369, 500, 651, 819, 907, e 2959, e Darocur 1173 (Ciba Geigy); Lucirin TPO (BASF); e Ebecryl P36 e P37 (UCB Co.).

De preferência, fotoiniciadores poliméricos são utilizados na composição adesiva curável por radiação. O uso de fotoiniciadores poliméricos reduz ainda mais a possibilidade do fotoiniciador ou fragmentos do fotoiniciador migrarem. Os exemplos de fotoiniciadores poliméricos apropriados incluem, porém não se limitam aos comercialmente disponíveis KIP 100, KIP 150 e Esacure KK (Lamberti).

Se desejado, um ou mais fotoiniciadores e/ou fotossensibilizadores podem ser incorporados na composição de revestimento de adesivo curável por radiação em uma quantidade de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% em peso da composição total.

Se a composição adesiva curável por radiação for formulada para utilizar um sistema de cura de radical livre por exposição a um feixe de elétrons, um fotoiniciador genericamente não é benéfico. Entretanto, em sistemas cationicamente curados, um fotoiniciador é benéfico mesmo ao realizar uma cura de feixe de elétrons. Com base na revelação fornecida aqui, uma pessoa versada no estado da técnica de formular composições adesivas curáveis por radiação será facilmente capaz de formular um sistema de cura apropriado para a aplicação desejada, sem experimentação indevida.

Os adesivos curáveis por radiação também podem conter oligômeros curáveis por radiação. A migração não é genericamente uma preocupação com oligômeros devido ao seu peso molecular mais elevado em relação ao peso molecular dos monômeros. Preferem-se oligômeros funcionais de (met)acrilato. Esses incluem porém não se limitam a (met)acrilatos de epóxi, (met)acrilatos de uretano, oligômeros de (met)acrilato de poliéster, oligômeros de (met)acrilato acrílico, e oligômeros de (met)acrilato com base em copolímeros de anidrido maleico, como aqueles vendidos sob o nome comercial Sarbox (Sartomer).

As composições adesivas podem ser formuladas para fornecer resistências de ligação aperfeiçoadas e propriedades aperfeiçoadas de resistência à água quando adequadamente curadas em estruturas laminadas pela incorporação de um ou mais compostos de titanato orgânico. Embora muitos compostos de titanato diferentes possam ser utilizados, certos titanatos são preferidos devido a sua estabilidade na presença de monômeros funcionais de ácido carboxílico. Certos titanatos também fornecer características de ligação superior. Níveis úteis de compostos de titanato são de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% em peso, de preferência de aproximadamente 1 a aproximadamente 15% em peso, com base no peso total da composição.

Titanatos orgânicos são uma classe bem conhecida de compostos químicos. As duas principais classes de titanatos orgânicos são tetra alquil titanatos e quelatos de titanato. Tetra alquil titanatos têm a estrutura geral $Ti(OR)_4$, onde R é o resíduo de um álcool orgânico como álcool de isopropila, n-butanol, álcool de 2-etil hexila, etc. A porção orgânica de quelatos de titanato tem mais de um local ativo que pode ser coordenado com titânio. Os exemplos da porção orgânica de um quelato de titanato incluem trietanol amina, acetoacetato e acetoacetato de etila. Uma discussão de titanatos orgânicos é disponível em uma Brochura Geral para produtos com nome comercial Tyzor disponível junto à DuPont.

Titanatos orgânicos têm vários usos comerciais conhecidos. Esses incluem catalisadores para reações de esterificação, modificação superficial de materiais orgânicos e inorgânicos, reagentes para criação de gel-soluções, e reticuladores para polímeros. O uso de titanatos orgânicos em composições adesivas de laminação curáveis por radiação de acordo com a presente invenção é até o presente desconhecido.

A presente invenção refere-se à incorporação de compostos de titanato orgânico em adesivos de laminação curáveis por radiação para aplicações de embalagem. Em particular, verificou-se ser vantajoso incorporar compostos de titanato orgânico com base em monômeros funcionais de ácido carboxílico. A principal vantagem dos compostos de

titanato orgânico é fornecer ligação aperfeiçoada juntamente com umidade e resistência química aos materiais de embalagem laminados.

Um exemplo comercial de um titanato orgânico que incorpora um monômero funcional de ácido carboxílico é KR 39DS da Kenrich Petrochemicals. O titanato orgânico tem três grupos de ácido acrílico e um grupo de éter de monometila dietileno glicol. Entretanto, quando esse titanato é incorporado em uma formulação de adesivo contendo monômero funcional de ácido carboxílico adicional, o grupo ácido equilibrará a liberação de ácido acrílico livre. Ácido acrílico não é desejado devido a problemas com odor, toxicidade e baixo peso molecular e deve ser evitado.

Verificamos que é vantajoso utilizar monômeros funcionais de ácido carboxílico baseado em compostos de titanato orgânico que sejam substancialmente isentos de ácido acrílico. Esses incluem monômeros funcionais de ácido carboxílico descritos anteriormente os quais são os produtos de reação de compostos de (met)acrilato hidróxi funcionais com anidridos orgânicos.

Compostos de titanato orgânico desejados podem ser formados pela reação dos monômeros funcionais carboxílicos com titanatos de alquila. Isto envolve o deslocamento e evaporação do álcool de alquila correspondente. Por exemplo, o meio-éster de acrilato 2-hidróxi etila e anidrido succínico pode ser reagido com titanato de tetraisopropila. Esta reação é acionada pela evaporação de álcool de isopropila. Em alguns casos pode ser desejável utilizar titanatos orgânicos que tenham tanto grupos de quelato como grupos de alquila. Um exemplo é titanato de diisopropil bis-trietanol amina. Nesse caso, seria esperado que apenas os grupos de álcool de isopropila fossem deslocados pelos monômeros de ácido carboxílico.

Esses compostos formados pela reação de meio-ésteres de anidrido-(met)acrilato de hidróxi com titanatos de alquila são materiais novos.

Os novos compostos de titanato de monômero de ácido carboxílico podem ser preparados e isolados como mostrado no Exemplo 1. Alternativamente, esses compostos podem ser formados no local pela incorporação do titanato orgânico desejado na formulação adesiva contendo monômeros funcionais de ácido carboxílico como mostrado nos Exemplos 3 até 7. Genericamente, para aplicações de alimentos não é desejável ter-se o álcool de alquila liberado presente no adesivo. Nesses casos, o álcool pode ser evaporado da mistura pelo aquecimento, mistura, pulverização ou processamento da mistura em pressão reduzida.

No lugar do titanato orgânico, acredita-se que zirconatos orgânicos, aluminatos orgânicos e/ou zinco orgânico também possam fornecer propriedades de adesão aperfeiçoadas nas presentes composições adesivas. Entretanto, titanatos orgânicos e zirconatos orgânicos são preferidos, com titanatos orgânicos sendo mais preferidos.

O adesivo curável por radiação também pode incluir aditivos como cargas, aditivos de fluxo, aditivos anti-formação de espuma, pigmentos, corantes ou materiais resinosos dispersos ou solubilizados na composição. A seleção e uso desses aditivos está compreendida no âmbito da técnica.

5 Quando adequadamente curados, verificou-se que os monômeros funcionais de ácido carboxílico utilizados na presente invenção fornecem a combinação inesperada de adesão suficiente às camadas de energia superficial baixa, como películas de proteção de poliolefina, para evitar deslaminção e substancialmente evitar migração através das camadas na forma de monômero livre não curado.

10 A composição adesiva curável por radiação também pode ser utilizada para formar materiais de embalagem flexível laminado, aperfeiçoados, como descrito abaixo.

Material de embalagem flexível, laminado

A formação de materiais de embalagem flexíveis laminados é bem conhecida e portanto não será discutida em detalhes aqui. Os materiais de embalagem flexíveis, laminados, novos aqui descritos podem ser facilmente produzidos utilizando técnicas convencionais e substituindo adesivos de laminação convencionais pelos adesivos de laminação curáveis por radiação aqui descritos. Métodos preferidos de aplicar o adesivo curável por radiação incluem o uso de métodos de revestimento de trama bem conhecidos como revestimento de rolo, gravura, gravura offset, etc. O adesivo pode ser aplicado e curado em linha com a impressão ou fora de linha em uma etapa de laminação separada como desejado.

Ao utilizar camadas de energia superficial baixa, como poliolefinas, de preferência a superfície da camada a ser ligada foi tratada superficialmente para aumentar a adesão. O tratamento superficial é bem conhecido e qualquer método de tratamento superficial convencional pode ser utilizado como desejado para a aplicação específica. Os exemplos de métodos de tratamento superficial apropriados incluem tratamentos corona, tratamentos químicos, tratamentos de chama e plasma. De preferência, quando uma camada baseada em poliolefina é utilizada um tratamento corona ou tratamento de chama é primeiramente aplicado à superfície antes da ligação com um adesivo curável por radiação.

O material de embalagem flexível laminado será descrito com referência às figuras 1-3. Como mostrado nas figuras 1-3, o material de embalagem flexível laminado 20 inclui pelo menos uma segunda camada de material de embalagem flexível 22 laminado em uma primeira camada de material de embalagem flexível 26 pelo adesivo curado por radiação, novo, 24, onde a camada 26 é a camada que estará no lado interno da embalagem acabada. O material de embalagem flexível laminado 20 também pode incluir outras camadas como desejado. Os exemplos de materiais apropriados para pelo

menos uma segunda camada 22 e primeira camada 26 incluem, porém não se limitam a: papel, folha de alumínio, películas metalizadas, películas revestidas, películas impressas, películas co-extrudadas, películas de poliéster, películas à base de poliolefina, películas à base de poliolefina branca, películas à base de poliamida, películas de copolímero, e películas contendo várias misturas de polímeros. De preferência, a primeira camada 26 é à base de poliolefina.

O adesivo de laminação curável por radiação aqui descrito pode ser utilizado para fornecer um material de embalagem flexível laminado, aperfeiçoado, no qual o problema de contaminação de monômeros em migração é substancialmente reduzido. Verificou-se que os monômeros de ácido carboxílico da composição adesiva curável por radiação migram através das camadas dos materiais de embalagem flexíveis, em especial poliolefinas, em quantidades significativamente menores do que monômeros utilizados em adesivos curáveis por radiação convencionais. Verificou-se também que os monômeros de ácido carboxílico utilizados na presente invenção fornecem adesão suficiente a muitos tipos de materiais de embalagem quando apropriadamente curados para evitar deslaminção do material de embalagem flexível laminado durante uso.

A composição adesiva curável por radiação aqui descrita pode ser aplicada e curada utilizando técnicas convencionais, como por luz UV de lâmpadas de mercúrio de pressão média diretamente através das camadas. Ao utilizar luz ultravioleta (UV) para curar a composição adesiva curável por radiação, um material polimérico deve ser selecionado o qual não evita ou substancialmente inibe cura do adesivo curável por radiação pela absorção ou proteção da luz UV. Desse modo, pelo menos uma entre a segunda camada 22 ou a primeira camada 26 é de preferência substancialmente clara quando se deseja cura UV. Uma camada substancialmente clara 22 pode ser formada de qualquer material apropriado. Os exemplos de materiais poliméricos substancialmente claros apropriados incluem poliolefinas, poliésteres e poliestirenos. De preferência, a camada 22 é formada de uma poliolefina.

Alternativamente, radiação de feixe de elétrons (EB) pode ser utilizada para curar a composição adesiva curável por radiação. A camada 22 e a camada 26 não necessitam ser substancialmente claras quando se utiliza cura EB.

Os exemplos de poliolefinas apropriadas para uso em uma camada preferida 26 e/ou quando poliolefina é utilizada na camada 22 incluem, porém não se limitam a, homopolímeros ou copolímeros de etileno, butileno, propileno, hexeno, octeno, etc. Películas à base de poliolefina preferidas incluem polipropileno e polietileno, como polietileno de alta densidade (HDPE) ou polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polisobutileno (PIB). Formas orientadas de polipropileno podem ser utilizadas como desejado, como polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) ou orientado (OPP).

Se desejado, a poliolefina para uso na camada 22 ou 26 pode ser revestida, misturada, copolimerizada ou co-extrusada com outros materiais para aumentar as propriedades de barreira, manipulação, aparência ou vedação. Essas modificações são incluídas nas definições de “à base de poliolefina” e “compreendendo poliolefina” para as camadas 22 ou 26. Revestimentos comuns incluem cloreto de polivinilideno (PVdC),
5 revestimentos de base acrílica, e vários outros revestimentos de vedação a calor e barreira. A poliolefina também pode receber uma camada delgada de metal utilizando um processo de metalização a vácuo. Copolímeros de poliolefina comuns utilizados para produzir películas para embalagem flexível incluem copolímeros de etileno e acetato de
10 vinila (EVA) e etileno e álcool de vinila (EVOH), etileno e ácido acrílico, etileno e acrilato de etila. Apesar do fato de que muitas dessas modificações são conhecidas por aperfeiçoarem as propriedades de barreira de poliolefinas, um adesivo de laminação resistente à migração é ainda desejável para evitar sabor desagradável e odor no produto embalado.

15 A patente US 5.399.396 revela exemplos adicionais de camadas apropriadas para uso no material de embalagem flexível laminado, os quais são aqui incorporados mediante referência. Outras camadas apropriadas são descritas em Diane Twede e Ron Goddard, “Packaging Materials”, 2ª edição, Pira International, Surry, UK 1998.

Outro exemplo de um material de embalagem flexível laminado é mostrado na
20 figura 2, que inclui uma camada transparente 26 compreendendo uma poliolefina a qual foi impressa no verso 28 na superfície interna da mesma e a seguir ligada a uma camada 22 utilizando a composição adesiva curável por radiação 24. Nesse tipo de embalagem, o material impresso seria legível na superfície interna da embalagem.

Como mostrado na figura 3, outro exemplo de material de embalagem flexível
25 laminado inclui uma camada transparente 22 que foi impressa no verso 28 na superfície interna da mesma e a seguir ligada a uma camada 26 utilizando a composição adesiva curável por radiação 24. Nesse tipo de embalagem, o material impresso seria legível no lado externo da embalagem.

Embora não mostrado nos desenhos, um exemplo adicional de um material de
30 embalagem flexível laminado inclui uma camada transparente ligada a uma camada de poliolefina branca que tem material impresso em uma superfície externa da mesma ligada junta utilizando a composição adesiva curável por radiação. A impressão pode ser realizada utilizando qualquer método convencional, como técnicas de tinta e/ou eletrofotográfica bem conhecidas. Métodos preferidos incluem o uso de uma prensa de
35 impressão de gravura ou flexográfica para aplicar impressão em uma linha contínua.

A camada 22, camada 26 e camada adesiva 24 podem ser construídas em qualquer espessura como desejado para a aplicação específica. Por exemplo, a camada

22 tem normalmente aproximadamente 0,00254 a aproximadamente 0,127 mm de espessura, de preferência aproximadamente 0,00762 a aproximadamente 0,0762 mm de espessura. A camada adesiva 24 tem normalmente aproximadamente 0,000762 a aproximadamente 0,0254 mm de espessura, de preferência aproximadamente 0,0127 mm a aproximadamente 0,0508 mm de espessura. A camada 26 tem normalmente aproximadamente 0,00254 a aproximadamente 0,127 mm de espessura.

O material de embalagem flexível laminado pode ser formado utilizando qualquer processo convencional. A figura 4 ilustra um exemplo de um processo de laminação por radiação para produzir um material de embalagem laminado flexível, de 2 camadas e um material de embalagem laminado flexível de 3 camadas, opcional. Qualquer número de camadas pode ser ligado junto utilizando o presente adesivo curável por radiação.

Uma primeira camada de material de embalagem flexível 101 é desenrolada. A primeira camada 101 pode ser alimentada de um rolo ou diretamente de uma prensa de impressão utilizada para aplicar gráficos na embalagem. Um revestimento adesivo 103 é aplicado na camada 101 utilizando o rolo de aplicação de revestimento 102 para formar uma camada de revestimento adesivo 104. Esse é um desempenho simplificado. Muitos tipos diferentes de métodos de revestimento de rolo podem ser utilizados incluindo métodos com até aproximadamente 6 rolos. O reservatório de adesivo que contém o revestimento adesivo 103 pode ser aberto ou fechado. Adesivo líquido também pode ser bombeado de um sistema de alimentação. O sistema de aplicação de adesivo incluindo o adesivo 103 e rolo(s) 102 pode estar em temperatura ambiente, ou aquecido facilitando a obtenção do peso de aplicação desejado e propriedades de fluxo.

Uma segunda camada de material de embalagem flexível 105 é desenrolada e aplicada na camada de revestimento de adesivo 104 utilizando os rolos de passe 106 para formar um laminado de 2 camadas 107. Os rolos de passe 106 podem ser feitos de diversos materiais diferentes incluindo, por exemplo, borracha, aço e cerâmica. A pressão de rolo pode ser ajustada para melhor desempenho e aparência. Os rolos 106 podem estar em temperatura ambiente ou aquecidos.

Um segundo rolo de aplicação de adesivo de laminação, opcional, 108 pode ser utilizado para aplicar um segundo revestimento de adesivo 109 para formar um revestimento de adesivo 110 no laminado 107. A terceira camada de material de embalagem flexível opcional 111 é desenrolada e aplicada no revestimento de adesivo 110 utilizando o segundo conjunto opcional de rolos de passe de laminação 112 para formar um laminado de 3 camadas 113.

A unidade de geração de feixe de elétrons ou unidade de lâmpada UV 114 aplica então elétrons acelerados ou radiação UV ao laminado 113 para curar pelo menos um dos revestimentos adesivos 104 e/ou 110. Se UV for utilizado, a(s) camada(s) de

materiais de embalagem flexíveis deve(m) permitir pelo menos transmissão parcial de luz UV para curar o(s) adesivo(s). Materiais opacos ou impressos podem ser utilizados com EB uma vez que elétrons acelerados podem penetrar através das camadas de materiais de embalagem opacos. O potencial de aceleração de EB deve ser pelo menos elevado o bastante para penetrar nas camadas de materiais de embalagem para curar os adesivos. O equipamento deve ser blindado para evitar exposição do trabalhador à luz UV ou raios-x secundários que são associados à geração de EB. Um rolo de apoio opcional ou coletor de feixe 116 pode ser resfriado para controlar calor em excesso do processo de cura.

Unidades de geração de feixe de elétrons comerciais são disponíveis de vários fornecedores incluindo Energy Sciences Inc., (ESI) e Advanced Electron Beams (AEB). A penetração dos elétrons no material de embalagem é determinada pelo potencial de aceleração do feixe. Genericamente uma gama de potenciais de aproximadamente 60 a 250 KV é apropriada para a maioria das laminações de embalagem flexíveis. Uma faixa de aproximadamente 70 a 170 KV é preferida. A energia total de feixe de elétrons (dose) aplicada ao material é medida em unidades de Mrads. Uma faixa de dosagens de aproximadamente 0,5 a 6,0 Mrads é apropriada para curar os adesivos da presente invenção. Uma faixa de dosagem de aproximadamente 1,0 a 4,0 Mrads é preferida.

O laminado curado 117 pode ser enviado para um processamento de trama pós-cura opcional, o qual normalmente inclui aparar, fendilhar e/ou revestir. O laminado curado 117 pode ser enrolado novamente para formar um rolo 119 para trama laminada de material de embalagem.

De preferência, os dois adesivos 104 e 110 são adesivos curáveis por radiação de acordo com a presente invenção. Entretanto, um dos adesivos pode ser não curável por radiação se desejado. Em laminados de múltiplas camadas, pelo menos uma camada adesiva deve compreender um adesivo curável por radiação de acordo com a presente invenção. Adesivos curáveis por radiação devem ser aplicados antes da unidade de cura 114. Adesivos não curáveis por radiação podem ser aplicados antes ou após a unidade de cura 114. Esse é um desenho simplificado para fins de ilustração. Outros acessórios de tratamento de trama, limpeza, manipulação e revestimentos fazem tipicamente parte do processo.

A cura por UV ou EB imediata permite processamento em linha rápido. Entretanto, com outros tipos de adesivos de laminação, é difícil processar em linha uma vez que o adesivo pode não ser adequadamente curado em um curto período de tempo.

O material de embalagem flexível laminado, aperfeiçoado, pode ser utilizado para conter bebidas, produtos farmacêuticos, dispositivos médicos e dentários, e produtos alimentícios. Exemplos preferidos são embalagem de lanches, misturas de alimentos

secos, embalagem de carne, embalagem de queijo e recipientes para bebidas aromatizadas. Também pode ser desejável utilizar a embalagem flexível laminada, aperfeiçoada para embalagem de consumidor ou não indústria alimentícia. Embora o sabor e migração podem não ser uma preocupação para aplicações não alimentícias, a
5 ligação imediata e resistência à deslaminação obtidas com esses novos adesivos de laminação curáveis por radiação podem ser desejadas. Os exemplos de aplicações industriais e de consumidor não alimentícias incluem embalagem de produtos de limpeza úmido e seco.

As embalagens podem ser formadas utilizando qualquer processo convencional.
10 A figura 5 ilustra uma vista em seção transversal de um material embalado 120 contido dentro do material de embalagem flexível 122. As bordas 124 do material de embalagem flexível 122 podem ser vedadas utilizando qualquer método de vedação convencional, como vedação a calor ou vedação a frio utilizando adesivos, como desejado.

A invenção será adicionalmente descrita agora com referência aos seguintes
15 Exemplos não limitadores e Exemplos comparativos. A migração dos monômeros funcionais de ácido carboxílico da composição adesiva curável por radiação foi testada utilizando padrões da indústria alimentícia. Os resultados do teste demonstram claramente que os monômeros funcionais de ácido carboxílico migram através de camadas de um material de embalagem flexível laminado a um grau significativamente
20 menor do que monômeros utilizados em adesivos curáveis por radiação convencionais. Desse modo, a composição adesiva curável por radiação aperfeiçoada é capaz de fornecer uma camada adesiva que substancialmente reduz o risco de monômeros não curados migrarem através de camadas de embalagem flexíveis e contaminarem o conteúdo de um produto embalado com monômero não curado.

25 Os resultados dos testes também demonstram que quando os presentes adesivos curáveis por radiação são apropriadamente curados eles apresentam adesão aperfeiçoada e resistência à deslaminação em especial quando líquido estão presentes.

As composições adesivas novas e aperfeiçoadas de acordo com a presente invenção são ilustradas pelos seguintes exemplos:

30 **Exemplo 1**

Um composto de titanato curável por UV/EB foi preparado pela reação de 4,4 equivalentes molares do monômero funcional de ácido carboxílico que é meio-éster de acrilato de 2-hidróxi etila (HEA) e anidrido succínico (HEA-monômero de succinato) com
35 1,0 equivalentes molares de tetraisopróxido de titânio. Álcool de isopropila foi removido pelo aquecimento da mistura sob vácuo. O produto resultante era um líquido avermelhado claro de alta viscosidade. Um teor de titânio de 4,8% em peso foi determinado gravimetricamente como TiO_2 pelo aquecimento até uma cinza seca. Isto

está em excelente concordância com o teor de titânio teórico esperado de 4,8% em peso demonstrando que o produto é um novo composto de titanato incorporando 4 moles de HEA-succinato por mol de titânio.

Exemplo 2

5 O composto de titanato orgânico do Exemplo 1 foi utilizado nas formulações adesivas mostradas na Tabela 1. Para comparação a fórmula "A" não continha titanato. Películas delgadas de cada adesivo (aproximadamente 0,1 mil) foram aplicadas em várias camadas de materiais de embalagem flexíveis. Uma segunda camada de material de embalagem flexível foi disposta sobre os adesivos úmidos e os laminados resultantes
10 foram curados por irradiação EB a 165 kV com uma dosagem de 3,0 Mrads. A resistência à ligação dos laminados resultantes foi determinada utilizando equipamento de teste à tração em uma configuração de desprendimento-T em uma velocidade de 30 cm/min. Os resultados são mostrados na Tabela abaixo. Os resultados mostram resistência de ligação aumentada para os laminados de oPP/oPP metalizado na
15 presença do composto de titanato. Os resultados também mostram que o titanato melhora a resistência em água para as laminações de duas películas de poliéster (PET).

Tabela 1

Fórmula de adesivo (% em peso)	A	B	C
HEA-succinato	99,8	94,8	89,8
Titanato do Exemplo 1		5,0	10,0
Fluorotensoativo	0,2	0,2	0,2
Resistência média de desprendimento (g/pol.)			
oPP/oPP metalizado	210	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/LLDPE (seco)	Rasgadura da película	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/LLDPE (1 h água)	174	181	237
PET/folha de Al (seco)	rasgadura da película	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/folha de Al (1 h água)	46	68	102

Exemplo 3

20 Uma série de compostos de titanato foi incorporada em adesivos de laminação curáveis por UV como mostrado na Tabela 2. Os adesivos foram aplicados em uma espessura de aproximadamente 0,000508 cm a uma película de polipropileno. Uma segunda camada de película de polipropileno foi colocada sobre os adesivos úmidos. Os

adesivos foram então curados por exposição a UV através da película superior com uma lâmpada de arco de mercúrio com pressão média de 300 w/2,54 cm em uma velocidade de transportador de 30 m/min. para formar laminados. As resistências de ligação dos laminados foram determinadas por um teste de desprendimento-T. Os resultados mostram um aumento significativo na resistência de adesivo na presença de todos os compostos de titanato. A estabilidade foi verificada após armazenagem por um mês em temperatura ambiente. A mistura contendo o titanato de trietanol amina permaneceu líquida sem precipitação (ppt) e sem alteração perceptível em viscosidade.

Tabela 2

Fórmula de adesivo (partes em peso)	A	B	C	D	E
HEA-succinato	95	95	95	95	95
Lucerin TPO, BASF	3	3	3	3	3
acetato de acetil titânio		5			
titanato de octileno glicol			5		
titanato de trietanol amina				5	
titanato tetra 2-etil hexila					5
resistência média de desprendimento (g/pol.)	136	191	172	191	159
estabilidade de solução, um mês	clara	ppt.	ppt	clara	ppt.

10 Exemplo 4

Um projeto experimental foi realizado para avaliar as composições adesivas contendo até 4,0 por cento de titanato de trietanol amina, até 10 por cento de monômero difuncional, que é o produto de reação de um equivalente de dianidrido de benzofenona com dois equivalentes de um acrilato hidróxi baseado em caprolactona (Tone M-100) e até 15 por cento de um oligômero de acrilato de uretano aromático difuncional (Satomer CN973). O restante da fórmula foi composto de monômero de HEA-succinato. As formulações de teste foram revestidas sobre uma trama de camada de embalagem interna utilizando um revestidor de gravura offset. O peso de adesivo foi controlado para $0,5 \pm 0,09$ kg/278 m². Uma trama de material de embalagem externo foi retida no adesivo úmido. Os laminados foram então curados por exposição da trama em movimento a um feixe de elétrons a 165 kV em uma dosagem de 3,0 Mrads. As resistências de ligação dos laminados foram medidas por teste de desprendimento-T. As formulações de adesivo ótimas obtidas da análise dos dados de desprendimento-T são mostradas na Tabela 3. Os resultados mostram os benefícios do composto de titanato nas fórmulas de adesivos.

Tabela 3

Material de camada externa	oPP	OPP	PET
Material de camada interna	oPP	oPP Metalizado	LLDPE
HEA-succinato (% em peso)	98	96	77,31
acrilato de uretano (% em peso)	0	0	8,69
monômero difuncional (% em peso)	0	0	10
titanato de trietanol amina (% em peso)	2	4	4
Resistência máxima de desprendimento (g/2,54 cm)	315	277	273
Resistência média de desprendimento (g/2,24 cm)	231	249	226

Exemplo 5

Um projeto experimental foi conduzido para avaliar as composições adesivas contendo três monômeros diferentes, os quais são meio ésteres de acrilato 2-hidróxi etila (HEA) com anidridos de ácido. Os três anidridos eram anidrido succínico, anidrido ftálico e anidrido 2-dodecenil succínico (DSA). As composições continham pelo menos 20% de HEA-succinato, até 80 por cento de HEA-ftalato, até 80 por cento de HEA-DSA e até 8% de titanato de trietanol amina. Todas as composições também continham 0,2% de um fluorotensoativo. Os adesivos foram revestidos e curados como descrito no Exemplo 4.

A resistência à água dos laminados foi medida pela realização do teste de desprendimento-T imediatamente após 1 hora de imersão de uma tira com 2,54 cm de largura em água. As formulações de adesivo ótimas obtidas da análise dos dados de desprendimento-T são mostradas na Tabela 4. Os resultados de desprendimento-T para uma formulação de 96% de HEA-succinato, 4% de titanato de trietanol amina são também mostrados para comparação. Os resultados mostram a vantagem de se ter os monômeros de HEA-ftalato e HEA-succinato de dodecenila nas formulações a fim de se obter resistência aperfeiçoada à água.

Tabela 4

Materia de camada externa	OPP	OPP	OPP	OPP met.	OPP	PET	PET	PET	PET
Materia de camada interna	OPP	OPP	OPP met.	OPP met.	OPP met.	LLDPE	LLDPE	folha de Al	folha de Al
HEA-succinato (% em peso)	20,27	96	89,65	96	20,0	96	20,17	96	
HEA-ftalato (% em peso)	0	0	0	0	53,1	0	0,60	0	
HEA-succinato de dodecenoila (% em peso)	79,73	0	2,35	0	18,9	0	71,53	0	
titanato de trietanol amina (% em peso)	0	4	8,0	4	8,0	4	7,7	4	
Resistência a desprendimento após imersão em água (g/pol.)	175	140	193	184	346	246	273	152	

Exemplo 6

Uma formulação de adesivo foi preparada compreendendo 94,9% em peso de HEA-succinato, 4% de titanato de tretanol amina e 0,1% de fluorotensoativo. O adesivo foi revestido sobre uma trama de película de embalagem co-extrusada baseada em copolímero de etileno álcool de vinila (EVOH) e polietileno com baixa densidade linear (LLDPE). Uma trama de película de embalagem de poliéster (PET) foi retido no adesivo úmido e o adesivo foi curado por exposição da trama em movimento através do lado de PET utilizando um feixe de elétrons de 110 KV em uma dosagem de 3,0 Mrads para formar laminados. Os laminados foram extraídos do lado de LLDPE utilizando Miglyol 812 a 66°C por 2 horas seguido por 40°C por 238 horas. Esse protocolo é reconhecido pela FDA como um método para testar adequação para materiais de embalagem para aplicações em alimentos. Os testes foram realizados em triplicada e avaliados com controles apropriados em um laboratório independente. Nenhum componente adesivo foi detectado nos extratos com limites de detecção de 50 PPB.

Exemplo 7

Cinco formulações adesivas foram preparadas como mostrado na Tabela 5. Os adesivos foram utilizados para ligar duas camadas de 0,01778 mm de película de polipropileno orientado (oPP). Os adesivos foram aplicados e curados por EB utilizando o procedimento descrito no Exemplo 4. Quaisquer tentativas para separar as películas resultaram em rasgadura imediata das películas de oPP. Isto ilustra a excelente ligação dos adesivos. As películas laminadas foram montadas em célula de teste de único lado, que continham 10 mililitros de etanol a 95% para cada 6,45 cm² de área laminada. Os laminados foram extraídos por 10 dias a 40°C. Este é um protocolo de teste reconhecido por FDA para determinar a adequação de materiais de embalagem para uso em aplicações com alimentos. Os resultados de extração para três dos componentes adesivos são mostrados na Tabela 5. Os pontos importantes ilustrados nesse exemplo são: 1) a importância de níveis elevados de monômeros de ácido carboxílico a fim de obter baixos níveis de extração (A, B, C têm total de 91,8% de monômero de ácido carboxílico em comparação com 59,8% para D e 39,8% para E); 2) o benefício de se utilizar múltiplos monômeros funcionais de ácido carboxílico na formulação (comparar os resultados de extração para A vs. B e C); e 3) o alto nível de monômero de triacrilato de trimetilol propano (TMPTA) extraído em relação à extração muito mais baixa dos monômeros de acrilato funcional de ácido carboxílico (HEA-succinato e HEA-ftalato). TMPTA é um monômero trifuncional enquanto os monômeros funcionais de ácido carboxílico nesse exemplo são monofuncionais. Uma pessoa versada no estado da técnica esperaria extração mais baixa com materiais multifuncionais. Desse modo, a

extração inferior de monômeros funcionais de ácido carboxílico é surpreendente e inesperada.

Tabela 5

Fórmula de adesivo (% em peso)	A	B	C	D	E
HEA-succinato	56,8	31,8	20,0	39,8	19,8
HEA-ftalato		30,0	35,9	20,0	20,0
HEA-succinato de dodecenila	35,0	30,0	35,9		
TMPTA				40,0	60
fluorotensoativo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
titanato de trietanol amina	8,0	8,0	8,0		
Resultados de extração (PPB)					
HEA-succinato	88	39	48	63	147
HEA-ftalato		8,0	10,5	22,5	42
TMPTA				480	1155

Exemplo 8

- 5 Um composto de zirconato orgânico baseado em monômero de HEA-succinato foi preparado pela Dupont sob a designação experimental TLF-9566. Esse zirconato orgânico foi utilizado nas formulações adesivas mostradas na Tabela 6. Para comparação a fórmula "A" não continha o zirconato. Películas delgadas de cada adesivo (aproximadamente 0,00254 mm) foram aplicadas em várias camadas de materiais de
- 10 embalagem flexíveis. Uma segunda camada de material de embalagem flexível foi disposta sobre os adesivos úmidos e os laminados resultantes foram curados por irradiação EB a 165 KV com uma dosagem de 3,0 Mrads. A resistência à ligação dos laminados resultantes foi determinada em um teste de desprendimento-T. Os resultados são mostrados na Tabela 6 abaixo. Os resultados mostram resistência aumentada à
- 15 ligação para os laminados oPP/oPP metalizados na presença do composto de zirconato. Os resultados também mostram que o zirconato aperfeiçoa a resistência à água para as laminações de película de poliéster (PET).

Tabela 6

Fórmula de adesivo (% em peso)	A	B	C
HEA-succinato	99,8	94,8	89,8
Zirconato orgânico TLF-9566		5,0	10,0
Fluorotensoativo	0,2	0,2	0,2

Resistência média de desprendimento (g/2,54 cm)			
oPP/oPP metalizado	210	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/LLDPE (seco)	rasgadura de película	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/LLDPE (1 h água)	174	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/folha de Al (seco)	rasgadura de película	rasgadura de película	rasgadura de película
PET/folha de Al (1 h água)	46	93	49

Os resultados dos testes demonstram que a composição de adesivo curável por radiação aperfeiçoada é capaz de fornecer uma camada adesiva tendo propriedades adesivas aperfeiçoadas e que reduz substancialmente o risco de monômeros não curados migrando através de uma camada de material de embalagem e contaminando o conteúdo de um produto embalado com monômero não curado.

Embora a invenção reivindicada tenha sido descrita em detalhes e com referência a modalidades específicas da mesma, será evidente para uma pessoa versada no estado da técnica que várias alterações e modificações podem ser feitas na invenção reivindicada sem se afastar do espírito e âmbito da mesma.

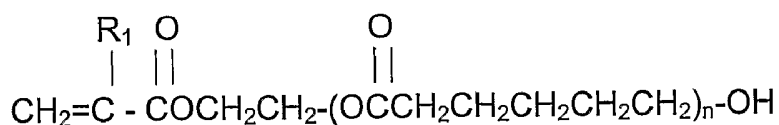
REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo de laminação curável por radiação, **caracterizado** por compreender:

5 a) pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros de (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto (met)acrilato hidróxi com um anidrido orgânico, e

b) 0,1 a 20% em peso de um composto de titanato orgânico.

2. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que,
 10 o referido anidrido é selecionado do grupo que consiste em anidrido ftálico; anidrido maléico; anidrido trimelítico; anidrido tetraidroftálico; anidrido hexaidroftálico; anidrido tetracloroftálico; anidrido adípico; anidrido azeláico; anidrido sebácico; ácido succínico; anidrido glutárico; anidrido malônico; anidrido pimélico; anidrido subérico; anidrido 2,2-dimetil succínico; anidrido 3,3-dimetilglutárico; anidrido 2,2-dimetil glutárico; anidrido
 15 dodecenil succínico; anidrido metil ná dico; anidrido succínico octenila; anidrido HET; e o referido composto (met)acrilato hidróxi é selecionado do grupo que consiste em (met)acrilato de 2-hidróxi etila, (met)acrilato de 2-hidróxi propila; (met)acrilato 2-hidróxi butila; (met)acrilato 2-hidróxi 3-feniloxi propila; mono(met)acrilato 1,4-butanodiol; (met)acrilato 4-hidróxi cicloexila; mono(met)acrilato 1,6-hexanodiol; mono(met)acrilato
 20 neopentilglicol; di(met)acrilato trimetilol propano; di(met)acrilato trimetilol etano; tri(met)acrilato pentaeritritol; penta(met)acrilato dipentaeritritol; e (met)acrilatos hidróxi funcionais representados pela seguinte fórmula



25 em que R₁ é um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila e n é um número inteiro de 1 a 5.

3. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido é anidrido succínico.

4. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que
 30 o anidrido é anidrido ftálico.

5. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido é anidrido dodecenil succínico.

6. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido é anidrido octenil succínico.

7. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto (met)acrilato hidróxi é metacrilato 2-hidróxi etila.

8. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico compreende o produto de reação de pelo menos um titanato de alquila e pelo menos um composto de meio-éster formado pela reação de um composto de (met)acrilato hidróxi com um anidrido orgânico.

9. Adesivo, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado no local pela adição do titanato de alquila a uma formulação de adesivo compreendendo os monômeros (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico.

10. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado de titanato de tetraisopropila.

11. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado de titanato de diisopropil bis-trietanol amina.

12. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico está presente em um nível de 1 a 15% em peso da composição de adesivo.

13. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é formulado para ser curável por radiação de feixes de elétrons através de pelo menos uma camada de uma estrutura laminada.

14. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender 0,2 a 10% em peso de um fotoiniciador, em que o adesivo é curável por radiação ultravioleta.

15. Adesivo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que o fotoiniciador compreende um material polimérico.

16. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender pelo menos um fotoiniciador.

17. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a composição de adesivo é substancialmente isenta de ácido acrílico.

18. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender pelo menos um fotossensibilizador.

19. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender pelo menos 80% em peso de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico curáveis por radiação.

20. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender pelo menos 90% em peso dos referidos um ou mais monômeros funcionais de ácido

carboxílico curáveis por radiação.

21. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico curável por radiação compreende um acrilato.

22. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico curável por radiação compreende um grupo funcional de metacrilato.

23. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 100 a 3000.

24. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 150 a 2000.

25. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 200 a 1500.

26. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a composição tem uma viscosidade de 10.000 centipoise ou menos em uma temperatura de aplicação.

27. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem uma viscosidade de 50 a 10.000 centipoise em uma temperatura de aplicação.

28. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem uma viscosidade de 100 a 5.000 centipoise em uma temperatura de aplicação.

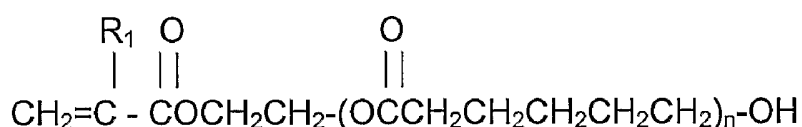
29. Material de embalagem flexível laminado, **caracterizado** por compreender pelo menos duas camadas de materiais de embalagem flexíveis ligadas juntas por um adesivo de laminação curado por radiação, em que o adesivo de laminação curável por radiação compreende:

a) pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros de (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto (met)acrilato hidróxi com um anidrido orgânico, e

b) 0,1 a 20% em peso de um composto de titanato orgânico.

30. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido é selecionado do grupo que consiste em anidrido ftálico; anidrido maléico; anidrido trimelítico; anidrido tetraidroftálico; anidrido hexaidroftálico; anidrido tetracloroftálico; anidrido adípico; anidrido azeláico; anidrido sebácico; ácido succínico;

anidrido glutárico; anidrido malônico; anidrido pimélico; anidrido subérico; anidrido 2,2-dimetil succínico; anidrido 3,3-dimetilglutárico; anidrido 2,2-dimetil glutárico; anidrido dodecenil succínico; anidrido metil náico; anidrido succínico octenila; anidrido HET; e o composto (met)acrilato hidróxi é selecionado do grupo que consiste em (met)acrilato de
 5 2-hidróxi etila, (met)acrilato de 2-hidróxi propila; (met)acrilato 2-hidróxi butila; (met)acrilato 2-hidróxi 3-feniloxi propila; mono(met)acrilato 1,4-butanodiol; (met)acrilato 4-hidróxi cicloexila; mono(met)acrilato 1,6-hexanodiol; mono(met)acrilato neopentilglicol; di(met)acrilato trimetilol propano; di(met)acrilato trimetilol etano; tri(met) acrilato pentaeritritol; penta(met)acrilato dipentaeritritol; e (met)acrilatos hidróxi funcionais
 10 representados pela seguinte fórmula



em que R₁ é um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila e n é um número inteiro de 1 a 5.

15 31. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido compreende anidrido succínico.

32. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido compreende anidrido ftálico.

20 33. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido compreende anidrido dodecenil succínico.

34. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o anidrido compreende anidrido octenil succínico.

35. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o composto (met)acrilato hidróxi é metacrilato 2-hidróxi etila.

25 36. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico compreende o produto de reação de pelo menos um titanato de alquila e pelo menos um composto de meio-éster formado pela reação de um composto de (met)acrilato hidróxi com um anidrido orgânico.

30 37. Material, de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado no local pela adição do titanato de alquila a uma formulação de adesivo compreendendo os monômeros (met)acrilato funcionais de ácido carboxílico.

38. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado de titanato de tetraisopropila.

39. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico é formado de titanato de diisopropil bis-trietanol amina.

40. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o titanato orgânico está presente em um nível de 1 a 15% em peso da composição
5 de adesivo.

41. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo é formulado para ser curável por radiação de feixes de elétrons através de pelo menos uma camada de uma estrutura laminada.

42. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** por
10 compreender 0,2 a 10% em peso de um fotoiniciador, em que o adesivo é curável por radiação ultravioleta.

43. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que as camadas de materiais de embalagem flexíveis são selecionadas do grupo que consiste em películas à base de poliolefina, películas à base de poliéster, películas à
15 base de poliamida, películas de copolímero, películas de polímero co-extrusado, películas metalizadas, películas revestidas, películas impressas, papel e folha de alumínio.

44. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** por compreender três ou mais camadas de materiais de embalagem flexíveis que são ligados por pelo menos duas camadas do adesivo de laminação curável por radiação.

45. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** por
20 compreender três ou mais camadas de materiais de embalagem flexíveis que são ligadas por uma camada do adesivo de laminação curável por radiação e pelo menos uma camada de um adesivo não curável por radiação.

46. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de
25 que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 100 a 3000.

47. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 150 a 2000.

48. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de
30 que o monômero funcional de ácido carboxílico tem um peso molecular médio numérico de 200 a 1500.

49. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende pelo
35 menos um material polimérico selecionado do grupo que consiste em poliolefinas, poliésteres, poliamidas e poliestirenos.

50. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de poliolefina.

5 51. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de polipropileno ou polietileno.

52. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de poliolefina revestida com outro material.

10 53. Material, de acordo com a reivindicação 52, **caracterizado** pelo fato de que o outro material compreende cloreto de polivinilideno, acrílico ou metal.

54. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de poliolefina compreendendo uma poliolefina misturada com outro material.

15 55. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de poliolefina compreendendo uma poliolefina copolimerizada com outro material.

20 56. Material, de acordo com a reivindicação 55, **caracterizado** pelo fato de que o referido outro material compreende acetato de vinila ou álcool de vinila.

25 57. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma película à base de poliolefina compreende uma poliolefina co-extrusada com outro material.

30 58. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende uma poliolefina que contém pelo menos um selecionado do grupo que consiste em homopolímeros ou copolímeros de etileno, butileno, propileno, hexeno, e octeno, copolímeros de etileno com acetato de vinila, álcool de vinila, acrilato de etila ou ácido acrílico e películas co-extrusadas contendo uma poliolefina.

59. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível compreende polipropileno.

35 60. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo de laminação curável por radiação contém um fotoiniciador polimérico.

61. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível tem uma espessura de 0,00254 mm a 0,127 mm.

5 62. Material, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma camada de material de embalagem flexível é substancialmente transparente e contém material impresso em uma superfície interna da mesma.

63. Embalagem flexível laminada, apropriada para conter um produto do tipo farmacêutico, bebida ou alimentício, **caracterizada** por compreender o material de embalagem flexível laminado como definido na reivindicação 30 definindo um espaço
10 interior apropriado para conter um produto alimentício líquido ou sólido ou um produto farmacêutico.

64. Adesivo de laminação curável por radiação, **caracterizado** por compreender:

a. pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros (met)acrilato
15 funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto de hidróxi (met)acrilato com um anidrido orgânico, e

b. 0,1 a 20% em peso de um composto de zirconato orgânico.

65. Adesivo de laminação curável por radiação, **caracterizado** por compreender:

a. pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros (met)acrilato
20 funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto hidróxi (met)acrilato com um anidrido orgânico, e

b. 0,1 a 20% em peso de pelo menos um selecionado do grupo que consiste em zirconatos orgânicos, aluminatos orgânicos e /ou zinco orgânico.

66. Material de embalagem flexível laminado, **caracterizado** por compreender
25 pelo menos duas camadas de materiais de embalagem flexíveis ligadas juntas por um adesivo de laminação curado por radiação, em que o adesivo de laminação curável por radiação compreende

a. pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros (met)acrilato
30 funcionais de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto hidróxi (met)acrilato com um anidrido orgânico, e

b. 0,1 a 20% em peso de um composto de zirconato orgânico.

67. Material de embalagem flexível laminado, **caracterizado** por compreender
pelo menos duas camadas de materiais de embalagem flexíveis ligadas juntas por um adesivo de laminação curado por radiação, em que o adesivo de laminação curável por
35 radiação compreende:

a. pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros (met)acrilato funcionais

de ácido carboxílico os quais são o meio-éster formado pela reação de um composto de hidróxi (met)acrilato com um anidrido orgânico, e

b. 0,1 a 20% em peso de pelo menos um selecionado do grupo que consiste em zirconatos orgânicos, aluminatos orgânicos e zinco orgânico.

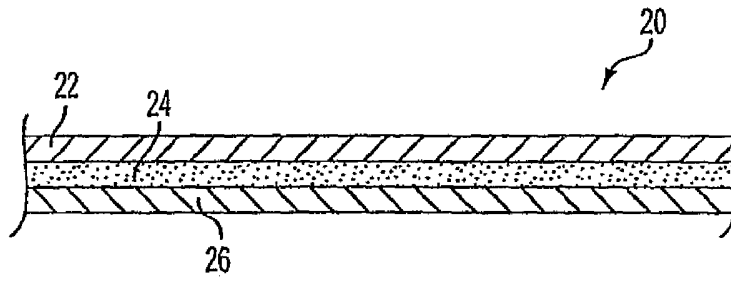


FIG. 1

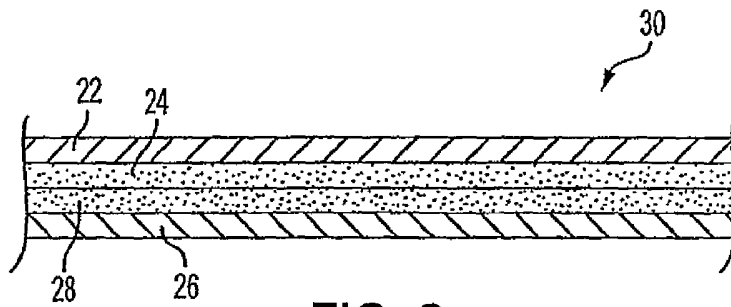


FIG. 2

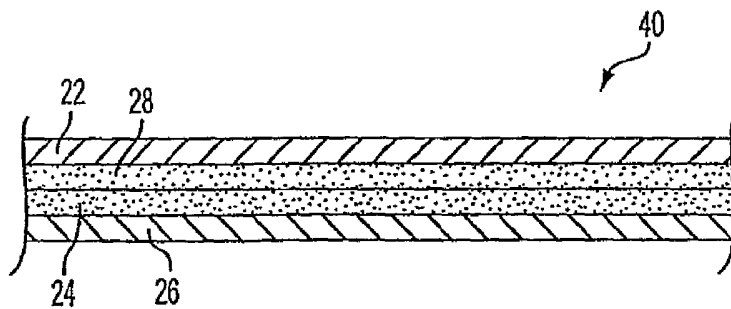


FIG. 3

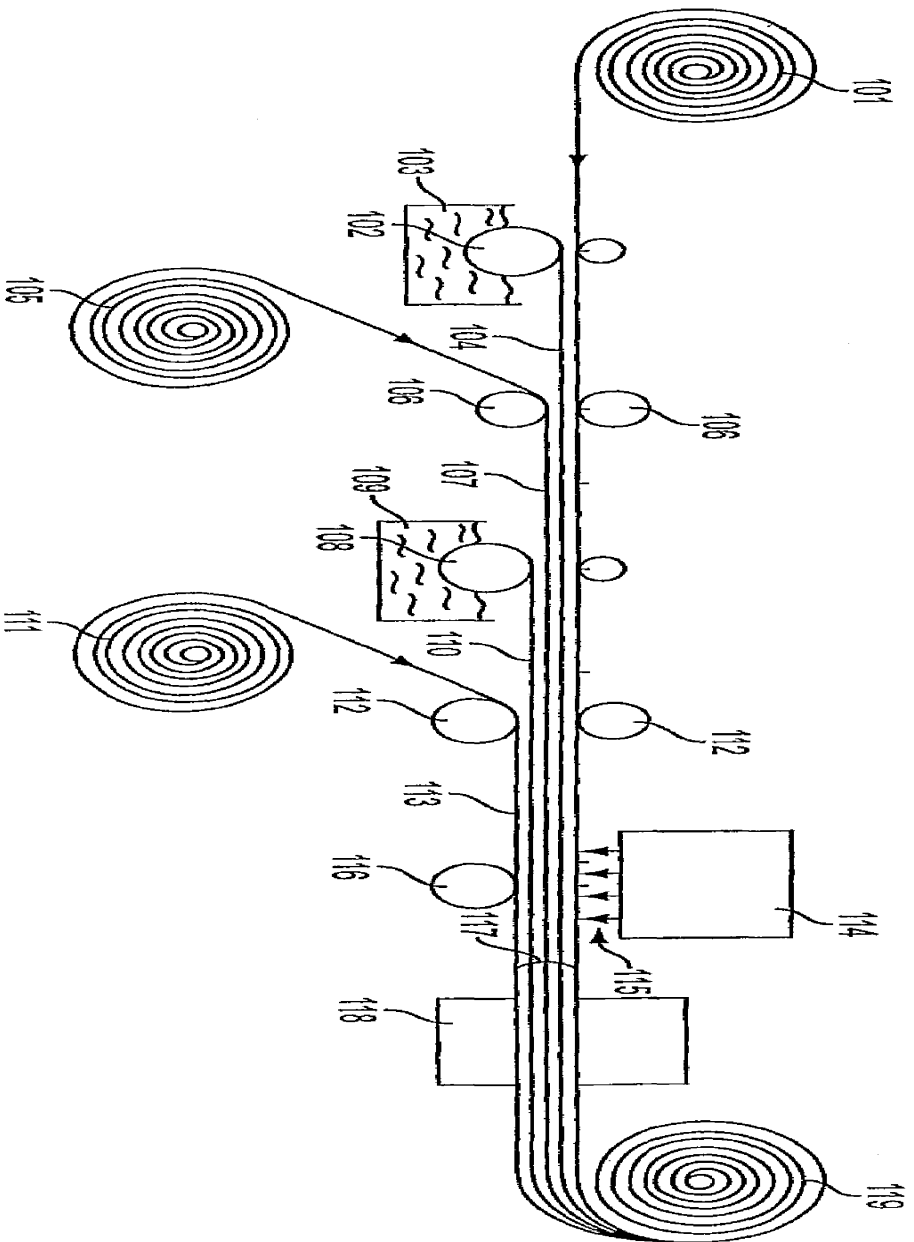


FIG. 4

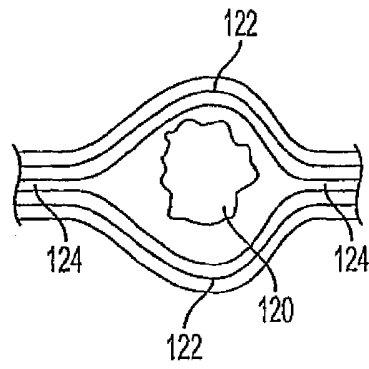


FIG. 5

“ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO, MATERIAL DE EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADO E EMBALAGEM FLEXÍVEL LAMINADA”

São fornecidos materiais de embalagem flexíveis, laminados (20) apropriados para conter um produto do tipo farmacêutico, alimentício ou bebida. O material de
5 embalagem flexível laminado inclui uma camada de material de embalagem flexível (26) ligado a pelo menos uma outra camada de material de embalagem flexível (22) por uma composição de adesivo de laminação curada por radiação (24) formulada de um adesivo de laminação curável por radiação contendo pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico curáveis por radiação e 0,1 a 20% em peso
10 de um composto de titanato orgânico. Também é fornecido um adesivo de laminação curável por radiação contendo pelo menos 50% em peso de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico curáveis por radiação e 0,1 a 20% em peso de um composto de titanato orgânico.