



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

(21) **PI 0712748-0 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2007
(43) Data da Publicação: 11/09/2012
(RPI 2175)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 7/04
B32B 33/00

(54) **Título:** EMBALAGEM RETORNÁVEL, PRODUTO ALIMENTÍCIO EMBALADO, E, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 05/06/2006 US 60/811229

(73) **Titular(es):** Henkel Corporation

(72) **Inventor(es):** Alexander P. Mgaya

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007068919 de 15/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/143343 de 13/12/2007

(57) **Resumo:** EMBALAGEM RETORTÁVEL, PRODUTO ALIMENTÍCIO EMBALADO, E, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO. É descrita uma imagem impressa na superfície externa de uma embalagem de alimento fabricada usando um substrato fino flexível que pode ser protegida contra degradação durante a retorta da embalagem de alimento por radiação, curando uma camada de uma composição líquida colocada na superfície externa. A composição líquida contém pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico, tais como um (met)acrilato de epóxi e/ou (met)acrilato funcionalizado de ácido carboxílico.

“EMBALAGEM RETORTÁVEL, PRODUTO ALIMENTÍCIO
EMBALADO, E, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção diz respeito a composições líquidas de
5 viscosidade relativamente baixa que podem ser aplicadas à superfície de um
substrato fino flexível e então curadas por irradiação para fornecer
revestimentos que apresentam excelente resistência a condições de retorta.
Tais composições são particularmente usadas para formar revestimentos de
topo para laminados flexíveis e similares que se destinam ao uso em
10 embalagem de alimentos.

DISCUSSÃO DA TECNOLOGIA RELACIONADA

Filmes termoplásticos impressos, que tipicamente são
laminados com camadas compostas de diferentes materiais, são atualmente de
amplo uso para embalagem de alimento. Em virtude de condições extremas
15 (particularmente calor e umidade) que os filmes termoplásticos impressos são
submetidos durante a fabricação, enchimento, vedação e outros
processamentos de tais embalagens de alimentos, é de conhecimento laminar
um filme claro sobre a camada de substrato que leva a imagem impressa para
proteger a imagem impressa de ser distorcida ou degradada durante tal
20 processamento. Embora efetivo, este método de selar a imagem impressa
aumenta o custo do processo de fabricação.

Recentemente, foram desenvolvidos vernizes de sobreposição
curáveis por radiação com o propósito de substituir a etapa de laminação do
filme claro descrita anteriormente. Estes vernizes de sobreposição são
25 aplicados na forma líquida como uma camada fina sobre a superfície do
substrato impressa e então curados (endurecidos), expondo-se a camada à
radiação (por exemplo, luz ultravioleta ou radiação de feixe de elétron). Tais
vernizes de sobreposição e métodos de utilizá-los para preparar embalagem de
alimento são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. 6.528.127 e 6.743.492

e pedidos de Patentes U.S. 2005-0019533 e 2002-0119295, cada um dos quais está aqui incorporado pela referência. Os pedidos de patente e patentes mencionadas anteriormente não fornecem, entretanto, nenhuma diretriz com relação à formulação de uma composição que, quando curada por irradiação, fornecerá um revestimento protetor resistente à umidade e ao calor capaz de suportar condições de retorta (isto é, 121 graus C, 15 psi (103 kPa) de pressão, 30 minutos) com mínima redução de brilho e resistência adesiva e que apresenta pequena ou nenhuma deslaminção, desenvolvimento de mancha de água ou odor depois da retorta de um alimento contido em uma embalagem com um revestimento curado como este na sua superfície externa.

O desenvolvimento de melhores composições líquidas curáveis por radiação de baixa viscosidade para uso na fabricação de embalagens de alimento que levam imagem impressa que são submetidas a condições de retorta, assim, seria altamente desejável.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção fornece um composto de embalagem retortável de pelo menos um substrato fino flexível selecionado do grupo que consiste em filmes plásticos e películas metálicas, em que o dito substrato fino flexível forma uma superfície externa da dita embalagem retortável e em que a dita superfície externa tem um revestimento curado nele formado expondo-se uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico a pelo menos um de radiação de feixe de elétrons ou radiação ultravioleta.

Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um produto alimentício embalado compreendendo:

a) um produto alimentício; e

b) uma embalagem que encerra o produto alimentício, a embalagem compreendendo uma folha revestida impressa que é fina e flexível e que compreende:

5 i) um filme substrato compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos, o filme substrato tendo um lado de impressão no lado de fora da dita embalagem (onde o lado de impressão pode ser plástico ou metálico);

ii) uma imagem impressa no lado de impressão do filme substrato; e

10 iii) um revestimento curado sobre a imagem que é formada aplicando uma camada de uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico e expondo a dita composição a pelo menos um de radiação de
15 feixe de elétrons e radiação ultravioleta.

Ainda em um outro aspecto, a presente invenção fornece um método de preparar um produto alimentício embalado, o dito método compreendendo:

20 a) colocar um produto alimentício em uma embalagem;

b) selar a dita embalagem de maneira a encerrar o dito produto alimentício na dita embalagem para produzir uma embalagem selada; e

c) submeter a dita embalagem selada que encerra o dito alimento a condições de retorta; em que a dita embalagem compreende uma folha revestida impressa que é fina e flexível e que é composta de:

25 i) um filme substrato compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos, o filme substrato tendo um lado de impressão metálico ou plástico no lado de fora da dita embalagem;

ii) uma imagem impressa no lado de impressão do filme substrato; e

iii) um revestimento curado sobre a imagem que é formada aplicando uma camada de uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico e expondo a dita composição a pelo menos um de radiação de feixe de elétrons e radiação ultravioleta.

A presente invenção, ainda em um outro aspecto, fornece composições capazes de ser aplicadas a um substrato como uma camada líquida e então curada, expondo-se a radiação ultravioleta e/ou de feixe de elétrons para fornecer um revestimento curado que protege a superfície do substrato (incluindo, por exemplo, uma imagem que pode ser impressa na superfície) durante a exposição a condições de retorta. Por exemplo, o revestimento curado desta forma obtido é capaz de apresentar baixo odor, excelente retenção de brilho, baixo encolhimento e forte adesão à superfície do substrato, mesmo depois de o substrato revestido ser fabricado em uma embalagem contendo alimento e então submetido a retorta. As composições curáveis por radiação da presente invenção também podem ser selecionadas para fornecer maiores taxas de cura.

DESCRIÇÃO DETALHADA DE CERTAS MODALIDADES DA INVENÇÃO

A presente invenção utiliza composições que são capazes de ser curadas pela exposição à radiação ultravioleta (UV) e/ou de feixe de elétrons (EB) e que compreende pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico (tais monômeros e oligômeros podem algumas vezes, daqui em diante, ser referidos coletivamente como “Componente A”). Misturas de tais monômeros e/ou

oligômeros podem ser vantajosamente usadas, conforme será explicado subsequentemente em mais detalhe. O termo “(met)acrilato” refere-se aqui a grupos funcionais que podem ser grupos funcionais tanto acrilato quanto metacrilato.

5 Para permitir fácil aplicação da composição curável por radiação aos substratos que são para ser revestidos, os componentes da composição são selecionados de maneira a fornecer uma viscosidade a 25 graus C de cerca de 100 a cerca de 300 cps (por exemplo, cerca de 130 a cerca de 250 cps).

10 (Met)acrilatos de epóxi, particularmente (met)acrilatos de epóxi alifáticos, são uma classe especialmente preferida de compostos adequados para uso como uma porção ou todos do componente A. (Met)acrilatos de epóxi são os ésteres beta-hidróxi que são gerados pela
15 reação de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico (ou um equivalente deste, tal como um anidrido) com um composto epóxi, preferivelmente um composto epóxi tendo uma funcionalidade epóxi de dois ou mais. Especialmente preferidos são os (met)acrilatos de epóxi de viscosidade relativamente baixa derivados de éteres de diglicidila obtidos pela reação de epicloroidrina com um álcool alifático contendo dois ou mais grupos hidroxila por molécula.
20 Álcoois alifáticos adequados incluem, por exemplo, glicóis, tais como etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol e outros dióis, trióis alifáticos C2-C10 retos e ramificados, tais como glicerina, trimetilpropano, trimetiloletano, butanotrióis, pentanetrióis e similares, tetróis, tal como pentaeritritol, bem
25 como outros álcoois polifuncionais, tais como dipentaeritritol, álcoois de açúcar e similares e derivados alcoxilados destes (onde o álcool reagiu com um óxido de alquilenos, tais como óxido de etileno ou óxido de propileno, incluindo ambas as espécies oligoméricas, tais como dietileno glicol ou tripropileno glicol, bem como espécies poliméricas, tais como polietileno

glicóis ou polipropileno glicóis ou copolímeros em bloco, encapados ou aleatórios de óxido de etileno e óxido de propileno). O álcool também pode ser um álcool aromático, tais como bisfenol A, bisfenol F, ou similares. O composto epóxi reagido com o ácido (met)acrílico também pode ser um

5 triglicerídeo insaturado epoxidado, tais como óleo de soja epoxidado ou óleo de semente de linho epoxidado. Preferivelmente, todos ou essencialmente todos dos grupos epóxi no composto epóxi são abertos no anel com o ácido (met)acrílico. (Met)acrilatos de epóxi adequados preferidos assim têm dois, três ou mais grupos (met)acrilato e dois, três ou mais grupos hidroxila por

10 molécula. Exemplos ilustrativos específicos de compostos epóxi adequados incluem éteres de hexanodiol diglicidila, éteres de neopentil glicol diglicidila, e éteres de butanodiol diglicidila.

Mono(met)acrilatos funcionalizados com ácido carboxílico representam uma outra classe de compostos preferidos para uso como uma

15 porção ou todo do componente A. Monômeros especialmente adequados deste tipo incluem monômeros de (met)acrilato contendo éster funcionalizado de ácido carboxílico, por exemplo, compostos contendo pelo menos um grupo de ácido carboxílico ($-\text{CO}_2\text{H}$), pelo menos um grupo acrilato e/ou metacrilato, e pelo menos uma ligação éster (além do grupo acrilato e/ou metacrilato(s)) por

20 molécula. Tais substâncias são bem conhecidas na tecnologia e podem ser preparadas usando qualquer método sintético adequado. Por exemplo, um método como este envolve reagir um composto contendo tanto pelo menos um grupo hidroxila quanto pelo menos um grupo (met)acrilato com um anidrido. O produto resultante pode ser considerado um “semi-éster”.

25 Anidridos adequados incluem, mas sem limitações, anidridos de ácidos policarboxílicos aromáticos e alifáticos, tais como: anidrido ftálico; anidrido isoftálico; anidrido tereftálico; anidrido trimetílico; anidrido tetraidroftálico; anidrido hexaidroftálico; anidrido tetracloroftálico; anidrido adípico; anidrido azeláico; anidrido sebácido; anidrido succínico; anidrido glutárico; anidrido

malônico; anidrido pimélico; anidrido subérico; anidrido 2,2-dimetilsuccínico; anidrido 3,3-dimetilglutárico; anidrido 2,2-dimetilglutárico; anidrido dodecenilsuccínico; metil anidrido náutico; anidrido HET; e similares. Anidridos cíclicos alquil-, alquenil- e alquinil- substituídos, tais como anidridos succínicos substituídos, anidrido glutárico substituído e similares também podem ser utilizados. O substituinte alquil, alquenil ou alquinil pode, por exemplo, conter de 1 a 18 átomos de carbono e pode ser de cadeia reta, cíclica ou ramificada. O composto contendo pelo menos um grupo hidroxila e pelo menos um grupo (met)acrilato pode, por exemplo, ser selecionado do seguinte: (met)acrilato de 2-hidroxietila; (met)acrilato de 2-hidroxipropila; (met)acrilato de 2-hidroxibutila; (met)acrilato de 2-hidróxi 3-feniloxipropila; mono(met)acrilato de 1,4-butanodiol; (met)acrilato de 4-hidroxicicloexil; mono(met)acrilato de 1,6-hexanodiol; mono(met)acrilato de neopentilglicol; di(met)acrilato de trimetilolpropano; di(met)acrilato de trimetiloletano; tri(met)acrilato de pentaeritritol; penta(met)acrilato de dipentaeritritol; e outros (met)acrilatos hidróxi funcionais, tais como os monômeros de (met)acrilato terminados com hidróxi a base de caprolactona vendidos com o nome comercial TONE por Dow Chemical (por exemplo TONE M-100, M-101, e M-201)

Monômeros de (met)acrilato contendo éster funcionalizado de ácido carboxílico adequados para uso na presente invenção são disponíveis de fontes comerciais, incluindo, por exemplo, ECX 4046 da Cognis Corporation e as séries de oligômeros especiais vendidos pela Sartomer Company com o nome comercial SARBOX. Outros materiais funcionalizados de ácido carboxílico adequados para uso como componente A da presente invenção incluem PHOTOMER 4703 e PHOTOMER 4846 da Cognis Corporation.

Também usados como monômeros de (met)acrilato contendo éster funcionalizado de ácido carboxílico são os promotores de adesão descritos na Patente U.S. 6.429.235, aqui incorporada pela referência na sua

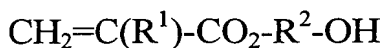
íntegra. Estes compostos têm a fórmula geral:



em que R^1 é hidrogênio ou metila, R^2 é um grupo alquilenosubstituído ou não substituído tendo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, e R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , e R^8 são independentemente selecionados do grupo que consiste em hidrogênio e grupos alifáticos, cicloalifáticos ou policicloalifáticos, saturados ou insaturados, de cadeia reta ou ramificada que possuem de 1 a cerca de 20 átomos de carbono, submetidos à condição de que pelo menos um dos grupos R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 é outro senão hidrogênio, e n é 0 ou 1. Em uma modalidade, pelo menos um de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 ou R^8 é um grupo alifático insaturado. Octenila e dodecenila são exemplos particulares de substituintes adequados.

Exemplos específicos ilustrativos incluem o éster octenilmono {1 -metil-2-[(2-metil- 1 -oxo-2-propenil)óxi]-1-metil-etílico} éster do ácido butanodióico; o éster dodecenil mono {1-metil-2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)óxi]-1-metil-etílico} do ácido butanodióico; o éster octenilmono{2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)óxi]etílico} do ácido butanodióico e o éster dodecenil mono {2- [(2-metil-i -oxo-2-propenil)óxi] etílico} do ácido butanodióico.

Os compostos mencionados anteriormente podem ser sintetizados da forma descrita na Patente U.S. 6.429.235 reagindo um éster hidróxi alquílico do ácido (met)acrílico com, por exemplo, um anidrido cíclico substituído por alquil-, alquenil- ou alquinil-, tais como um anidrido succínico substituído, anidrido glutárico substituído, ou similares. Ésteres hidroxialquílicos adequados de ácido (met) acrílico podem corresponder à fórmula:



em que R^1 é hidrogênio ou metila, e R^2 é um grupo alquilenosubstituído ou não substituído tendo de 2 a cerca de 6 átomos de carbono.

Grupos alquilenos não substituídos adequados incluem, por exemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Um grupo alquilenos substituído por metila adequado pode incluir, por exemplo, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$. Ésteres de hidroxialquil (met)acrilato adequados incluem, por exemplo, acrilato de hidróxi etila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila e metacrilato de hidroxipropila.

As Patentes U.S. 3.770.491, 6.472.056, 6.720.050, 6.908.665 e 6.989.407 (cada uma das quais está aqui incorporada pela referência na sua íntegra) também descrevem compostos funcionalizados de ácido carboxílico adequados para uso como componente A nas composições curáveis por radiação empregadas na presente invenção.

Em modalidades preferidas da invenção, a composição curável por radiação contém de cerca de 35 a cerca de 65 por cento em peso de componente A no total, que da forma explicada anteriormente pode ser um único tipo de composto funcionalizado de hidróxi e/ou carboxílico ou uma mistura de diferentes compostos.

Em uma modalidade da invenção, a composição curável por radiação contém, além do componente A pelo menos um monômero ou oligômero funcionalizado de (met)acrilato que não contém nem grupos funcionais hidroxila nem ácido carboxílico.

Monômeros ou oligômeros especialmente preferidos deste tipo incluem, mas sem limitações, (met) acrilatos de álcool alcoxilado em que os grupos hidroxila de um álcool alcoxilado foram esterificados para fornecer pelo menos um grupo funcional (met)acrilato por molécula. “Álcool alcoxilado” no contexto desta invenção se destina a significar um álcool contendo um ou mais grupos hidroxila que reagiram com uma ou mais moléculas de um óxido de alquilenos, tais como óxido de etileno e/ou óxido de propileno ou um composto tendo uma estrutura similar preparada por outros meios sintéticos. O álcool alcoxilado, assim, tem pelo menos uma ligação éter

por molécula. Os grupos funcionais (met)acrilato são tipicamente introduzidos esterificando os grupos hidroxila do álcool alcoxilado com ácido acrílico, ácido metacrílico, ou um equivalente deste, embora outros meios sintéticos para preparar o álcool alcoxilado contendo pelo menos um grupo

5 funcional (met)acrilato por molécula possam, certamente, ser empregados. O álcool é preferivelmente de caráter alifático e pode conter um, dois, três ou mais grupos hidroxila por molécula. Álcoois adequados incluem, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, cicloexanol e outros álcoois alifáticos C_1-C_8 (incluindo álcoois retos, ramificados e alicíclicos),

10 glicóis, tais como etileno glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol e outros dióis, trióis alifáticos C_2-C_{10} retos e ramificados, tais como glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, butanotrióis, pentanetrióis e similares, tetróis, tal como pentaeritritol, bem como outros álcoois, tais como

15 dipentaeritritol, álcoois de açúcar e similares. Álcoois aromáticos, tais como fenol, bisfenol A, álcool benzílico, e similares também podem ser empregados. De 1 a 20 unidades de óxido de alquilenos (derivado, por exemplo, de reação de abertura do anel de um óxido de alquilenos com o álcool) podem estar presentes em cada molécula do álcool alcoxilado.

20 Misturas de álcoois alcoxilados contendo quantidades variadas de unidades de óxido de alquilenos por molécula podem ser utilizadas. Exemplos ilustrativos de álcoois alcoxilados adequados contendo pelo menos um grupo funcional (met)acrilato por molécula incluem, mas sem limitações, (met)acrilato de (2-etoxietoxo)etila, (met)acrilatos de nonil fenol etoxilado, álcoois alcoxilados

25 funcionalizados com (met)acrilato, tais como os descritos nos pedidos de Patentes U.S. 4.876.384, 5.053.554, 5.110.889, 5.159.119, 5.243.085 e 5.292.965 (cada uma das quais está aqui incorporada pela referência na sua íntegra), mono(met)acrilatos de monometóxi tripropileno glicol, mono(met)acrilatos de neopentilglicol propoxilato de metiléter,

di(met)acrilatos de cicloexano dimetanol alcoxilado, di(met)acrilatos de trietileno glicol, di(met)acrilatos de tetraetileno glicol, di(met)acrilatos de dipropileno glicol, di(met)acrilatos de tripropileno glicol, tri(met)acrilatos de trimetilolpropano etoxilado, di(met)acrilatos de 1,6-hexanodiol alcoxilado e
5 similares.

Em uma modalidade, a composição curável por radiação contém pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com mono(met)acrilato e pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com di(met)acrilato. Em uma modalidade, a composição curável por radiação
10 contém pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com mono(met)acrilato e pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com tri(met)acrilato.

Em uma modalidade, a composição curável por radiação contém pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com di(met)acrilato
15 e pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com tri(met)acrilato. Em uma modalidade, a composição curável por radiação contém pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com mono(met)acrilato, pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com di(met)acrilato, e pelo menos um álcool alcoxilado funcionalizado com tri(met)acrilato.

20 Composições curáveis por radiação preferidas contém pelo menos um di(met)acrilato de diálcool cicloalifático alcoxilado, tais como um di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado, preferivelmente em uma concentração de cerca de 2 a cerca de 15 ou cerca de 5 a cerca de 12 por cento em peso. Materiais adequados deste tipo são vendidos pela Sartomer
25 Company com as designações de produto CD580, CD581 e CD582. Em uma outra modalidade preferida, pelo menos um di(met)acrilato alcoxilato de 1,6-hexanodiol está presente, preferivelmente em uma concentração de cerca de 15 a cerca de 30 ou cerca de 18 a cerca de 26 por cento em peso. Di(met)acrilatos alcoxilato de 1,6-hexanodiol adequados são disponíveis da

Corporation com o nome comercial do produto PHOTOMER 4361 e PHOTOMER 4362. Ainda em uma outra modalidade preferida, a composição curável por radiação é composta de pelo menos um mono(met)acrilato alcoxilato de monoalcóxi neopentil glicol, tais como monoacrilato propoxilato de monometóxi neopentil glicol, com a concentração deste componente preferivelmente sendo de cerca de 2 a cerca de 12 ou cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso. Ainda uma outra modalidade da presente invenção fornece uma composição curável por radiação contendo pelo menos um tri(met)acrilato de trimetilolpropano alcoxilado, tal como um triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, preferivelmente em uma concentração de cerca de 7 a cerca de 18 ou cerca de 9 a cerca de 16 por cento em peso. Tri(met)acrilatos de trimetilolpropano alcoxilados adequados são disponíveis da Cognis Corporation com os nome comerciais do produto PHOTOMER 4149, PHOTOMER 4149F, PHOTOMER 4072, PHOTOMER 4072F, PHOTOMER 4155 e PHOTOMER 4158.

A composição curável por radiação utilizada na presente invenção pode conter, em uma modalidade preferida, um total de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em peso de álcoois alcoxilados contendo pelo menos um grupo funcional (met)acrilato por molécula. Em modalidades particulares, a composição pode conter cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso de um ou mais mono(met)acrilatos de álcool alcoxilado, cerca de 25 a cerca de 35 por cento em peso de um ou mais di(met)acrilatos de álcool alcoxilado, e/ou cerca de 6 a cerca de 20 por cento em peso de um ou mais tri(met)acrilatos de álcool alcoxilado. Preferivelmente, a composição curável por radiação contém menos que 20 por cento em peso ou, mais preferivelmente, menos que 10 por cento em peso de componentes monofuncionais (isto é, monômeros, oligômeros e/ou polímeros contendo apenas um grupo acrilato ou metacrilato por molécula)

Quando a composição se destina a ser curada por exposição à

luz ultravioleta, a composição preferivelmente contém pelo menos um fotoiniciador que inicia a polimerização de duplas ligações olefinicamente insaturadas mediante irradiação UV.

5 Desta maneira, um ou mais fotoiniciadores capazes de iniciar a polimerização radical de duplas ligações olefinicamente insaturadas na exposição à luz com um comprimento de onda de cerca de 215 a cerca de 480 nm podem ser usados. Em princípio, quaisquer fotoiniciadores comercialmente disponíveis são compatíveis com a composição curável por radiação, de acordo com a invenção, isto é, que formam misturas pelo menos
10 substancialmente homogêneas, podem ser usados como fotoiniciadores com os propósitos da presente invenção. Também é desejável selecionar um fotoiniciador que tem baixa volatilidade, não descolore a composição curada depois da irradiação, e não produz subprodutos capazes de migrar através do substrato ao qual a composição curável por radiação é aplicada.

15 Fotoiniciadores adequados incluem, por exemplo, fotoiniciadores de óxido de fosfina, fotoiniciadores de éter de alquil benzoína, iniciadores de dialcóxiacetofenona, fotoiniciadores de aldeído e cetona tendo pelo menos um núcleo aromático anexado diretamente ao átomo de carbono do grupo carbonila, e fotoiniciadores de alfa-hidroxiketona. A composição
20 curável por radiação de acordo com a invenção pode conter um ou mais fotoiniciadores em uma quantidade de 0 a 15 % em peso, com base na composição como um todo.

 Outros tipos de monômeros, oligômeros e polímeros curáveis por radiação a não ser os materiais mencionados anteriormente também
25 podem estar presentes na composição, tais como, por exemplo, oligômeros de (met)acrilato (incluindo, por exemplo, oligômeros de (met)acrilato de uretano, (met)acrilatos de poliol (met)acrílico, oligômeros de (met)acrilato de poliéster, oligômeros de (met)acrilato de poliamida, oligômeros de (met)acrilato de poliéter, oligômeros de (met)acrilato polibutadieno, diluentes

reativos (incluindo, por exemplo, (met)acrilatos de alquila) e (met)acrilatos de álcoois polifuncionais não alcoxilados) e similares. Entretanto, em modalidades preferidas a composição curável por radiação contém menos que 20% em peso total (preferivelmente, menos que 10 % em peso total) de substâncias curáveis por radiação a não ser os monômeros e/ou oligômeros curáveis por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico e os álcoois alcoxilados funcionalizados com (met)acrilato opcionais.

10 Opcionalmente, a composição curável por radiação pode conter um ou mais outros componentes além dos mencionados anteriormente, mas preferivelmente tais componentes adicionais estão presentes em quantidades relativamente pequenas (por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 15 % em peso no total). Aditivos adicionais incluem, por exemplo, agentes
15 antibloqueio, agentes deslizantes (por exemplo, compostos de organo-silício e oligômeros funcionalizados com (met)acrilato), promotores de adesão (particularmente derivados de fósforo funcionalizados com (met)acrilato), agentes de acoplamento, cargas (por exemplo, partículas inorgânicas e/ou poliméricas), agentes umectantes, agentes de controle da reologia,
20 desespumantes, agentes de nivelamento, polímeros e prepolímeros (por exemplo, prepolímeros de poliuretano funcionalizados por isocianato, resinas acrílicas), plastificantes, iniciadores de polimerização, auxiliares de processamento, estabilizantes, antioxidantes e similares. Tais aditivos em si preferivelmente reagem de maneira que eles são capazes de polimerizar e/ou
25 reticular quando a composição é exposta à luz ultravioleta ou radiação de feixe de elétron, se tornando assim covalentemente incorporados na composição curada. Os aditivos podem, por exemplo, ser funcionalizados com um ou mais grupos (met)acrilato.

Em uma modalidade da invenção, a composição curável por

radiação contém um ou mais agentes deslizantes contendo silício reativo capazes de reagir com o componentes funcionalizados com (met)acrilato da composição mediante exposição a uma quantidade efetiva de radiação UV ou EB, sendo assim incorporados no revestimento curado. A quantidade total de tal agente(s) de deslizamento é tipicamente de cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso. Exemplos específicos de agentes deslizantes de organo silício curáveis por radiação tendo uma ou mais ligações duplas polimerizáveis e que podem ser de natureza monoméricas, oligoméricas ou poliméricas incluem (met)acrilatos de uretano siliconizados, polissilanos funcionais tendo um grupo vinila em um ou ambos os terminais ou em outro lugar da cadeia de polímero, polissiloxanos funcionais tendo grupos vinilas em um ou ambos os terminais ou em outro lugar da cadeia de polímero, compostos de (met)acriloxisilano e similares.

Em modalidades preferidas da invenção, a composição curável por radiação consiste essencialmente ou consiste somente em componentes que reagirão quando expostos à radiação usada para curar a composição. Por exemplo, menos que 5 % em peso, menos que 2 % em peso, menos que 1 % em peso, menos que 0,5 % em peso, ou menos que 0,1 % em peso de componentes não reativos estão, em certas modalidades, presentes na composição. Preferivelmente, a composição é livre ou essencialmente livre de solventes não reativos e água.

Modalidades preferidas da composição curável por radiação compreendem, além de um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em monômeros de (met)acrilatos de epóxi e (met)acrilato funcionalizado de ácido carboxílico (preferivelmente, em uma quantidade total de cerca de 40 a cerca de 50 por cento em peso), pelo menos um mono(met)acrilato de álcool alcoxilado (preferivelmente, de cerca de 4 a cerca de 10 ou cerca de 5 a cerca de 9 por cento em peso; preferivelmente, um mono(met)acrilato alcoxilato de mono-alcóxi neopentil glicol, tais como

monoacrilato de propoxilato de mono-metóxi neopentil glicol, preferivelmente um contendo uma média de cerca de 1 a cerca de 5 mols de óxido de propileno reagido por molécula), pelo menos um di(met)acrilato de álcool alcoxilado (preferivelmente, de cerca de 25 a cerca de 35 ou cerca de 28 a cerca de 32 por cento em peso; preferivelmente, pelo menos um de um di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado ou um di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol alcoxilado; mais preferivelmente, tanto um di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado quanto um di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol alcoxilado), e pelo menos um tri(met)acrilato de álcool alcoxilado (preferivelmente, de cerca de 8 a cerca de 18 ou cerca de 10 a cerca de 15 por cento em peso; preferivelmente, um tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilato, preferivelmente um contendo uma média de cerca de 1 a cerca de 6 mols de óxido de etileno reagido por molécula)

Modalidades especialmente preferidas da composição curável por radiação compreendem, consistem essencialmente, ou consistem de cerca de 25 a cerca de 50 por cento em peso (met)acrilato de epóxi, 0 a cerca de 20 por cento em peso (met)acrilato funcionalizado de ácido carboxílico monômero (onde preferivelmente a quantidade total de monômero funcionalizado de acrilato de epóxi e de ácido carboxílico não é mais que cerca de 50 por cento em peso), cerca de 4 a cerca de 13 por cento em peso de di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado, cerca de 17 a cerca de 27 por cento em peso de di(met)acrilato alcoxilato de 1,6-hexanodiol, cerca de 9 a cerca de 17 por cento em peso de tri(met)acrilato de trimetilolpropano alcoxilato, cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso de mono(met)acrilato alcoxilato de monometóxi neopentil glicol, cerca de 0,5 a cerca de 8 por cento em peso de agente de deslizamento contendo silício reativo e 0 a 8 por cento em peso de fotoiniciador.

Um produto alimentício embalado de acordo com a presente invenção compreende um produto alimentício encerrado em uma embalagem

que pelo menos em parte é um substrato fino flexível revestido pelo menos na sua superfície externa com um revestimento curado obtido por exposição de uma composição (algumas vezes referida daqui em diante como “composição curável por radiação”) compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico a pelo menos um de radiação de feixe de elétrons ou radiação ultravioleta. Em uma modalidade particularmente vantajosa, o substrato fino flexível tem uma imagem impressa nele. Em uma outra modalidade desejável, o produto alimentício embalado é submetido a retorta depois que a embalagem é selada.

O substrato fino flexível pode ter uma única camada, mas preferivelmente compreende uma pluralidade de camadas de diferente composição que são laminadas juntas de maneira tal que as camadas em combinação forneçam o substrato com as propriedades desejadas (por exemplo, uma camada pode ter uma camada de barreira, enquanto que uma outra camada pode ser capaz de ser selada a quente a um outro material durante a fabricação da embalagem de alimento)

O filme ou filmes a ser revestidos ou aderidos um no outro usando as formulações adesivas da presente invenção podem ser compostos de qualquer um dos materiais conhecidos na tecnologia como adequados para uso em embalagem flexível, incluindo materiais tanto poliméricos quanto metálicos, bem como papel (incluindo papel tratado ou revestido). Termoplásticos são particularmente preferidos para uso como pelo menos uma das camadas. Os materiais escolhidos para camadas individuais em um laminado são selecionados para obter combinações desejadas específicas de propriedades, por exemplo, resistência mecânica, resistência ao cisalhamento, alongamento, resistência à perfuração, flexibilidade/rigidez, permeabilidade a gás e vapor de água, permeabilidade a óleo e graxa, selabilidade a quente,

adesividade, propriedades óticas (por exemplo, clareza, translucidez, opacidade), conformabilidade, comerciabilidade e custo relativo. Camadas individuais podem ser polímeros puros ou misturas de diferentes polímeros. As camadas poliméricas são frequentemente formuladas com corantes, antideslizantes, antibloqueadores e auxiliares de processamento antiestáticos, plastificantes, lubrificantes, cargas, estabilizantes e similares para melhorar certas características da camada.

Polímeros particularmente preferidos para uso na presente invenção incluem, mas sem limitações, polietileno (incluindo polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alto peso molecular, alta densidade (HMW-HDPE), polietileno reto de baixa densidade (LLDPE), polietileno reto de densidade média (LMPE)), polipropileno (PP), polipropileno orientado, polipropileno clarificado (CPP), poliésteres, tais como poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (tereftalato de butileno) (PBT), copolímeros etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros etileno-ácido acrílico (EAA), copolímeros etileno- metacrilato de metila (EMA), sais de ácido etilenometacrílico (ionômeros), copolímeros hidrolizados de etileno-acetato de vinila (EVOH), poliamidas (náilon), poli (cloreto de vinila) (PVC), copolímeros de poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), polibutileno, copolímeros etileno-propileno, policarbonatos (PC), poliestireno (PS), copolímeros de estireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), e copolímeros de acrilonitrila (A). O filme polimérico pode ser orientado em uma ou ambas as direções.

A superfície do polímero pode ser tratada ou revestida, se então desejado. Por exemplo, um filme de polímero pode ser metalizado depositando um vapor de metal fino, tal como alumínio na superfície do filme. Uma camada de óxido inorgânico também pode ser depositada no filme polimérico. O revestimento do filme com uma camada de metal ou óxido

inorgânico pode melhorar as propriedades da barreira do laminado acabado. A superfície do filme de polímero também pode ser revestida com aditivo anti-
embaçante ou similares ou submetida a um pré-tratamento com descargas
elétricas ou corona, ou ozônio ou outros agentes químicos para aumentar sua
5 receptividade adesiva.

Uma ou mais camadas do laminado também podem compreender uma folha metálica, tais como folha de alumínio ou similares. A
folha metálica preferivelmente terá espessura de cerca de 5 a 100 μm .

Tanto um filme plástico quanto uma folha metálica podem
10 compreender a superfície do substrato mediante a qual a composição curável
por radiação é aplicada e então reagir por exposição a uma quantidade efetiva
de radiação para fornecer um revestimento curado.

Os filmes plásticos individuais compreendendo os substratos
finos, flexíveis podem ser preparados em espessuras amplamente variadas,
15 por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 200 microns. A espessura total do
substrato fino flexível não é particularmente crítica para a presente invenção,
desde que o substrato forneça a combinação desejada de propriedades (por
exemplo, flexibilidade, resistência térmica, propriedades de barreira,
encolhimento a quente, selabilidade a quente, resistência ao cisalhamento,
20 resistência à tensão) para o uso pretendido (por exemplo, uma embalagem de
alimento retortável). Tipicamente, o substrato fino flexível terá de cerca de
0,3 a cerca de 15 milímetros de espessura. Os filmes e/ou folhas podem ser
montados no substrato fino flexível usando qualquer um ou mais dos vários
procedimentos convencionais conhecidos na tecnologia para tal propósito,
25 incluindo laminação adesiva, co-extrusão, revestimento por extrusão,
fundição, vedação a quente e similares.

Embora a composição curável por radiação possa ser aplicada
como um revestimento a qualquer um dos diferentes materiais mencionados
anteriormente que podem ser usados como uma camada do substrato fino

flexível, em modalidades especialmente preferidas, a superfície externa da embalagem de alimento fabricado do substrato fino flexível e que é vedada com a composição curável por radiação é composta tanto de alumínio (por exemplo, folha de alumínio) quanto um poliéster (em particular, poli(tereftalato de etileno)).

Da forma mencionada anteriormente, as composições curáveis por radiação da presente invenção são particularmente usadas para proteger uma imagem impressa que foi aplicada ao substrato fino flexível (normalmente, no lado que não tem alimento, de fora ou exterior do substrato). Para criar a imagem impressa, uma ou mais camadas de tinta são aplicadas ao substrato usando qualquer uma das técnicas de impressão convencionalmente conhecidas na tecnologia. Uma ou mais tintas, incluindo tintas de diferentes cores, podem ser usadas e são selecionadas de maneira a fornecer adesão, brilho, resistência térmica e aparência desejáveis uma vez impressas na superfície do substrato. Tintas curáveis por radiação, bem como a base de solvente ou qualquer outro tipo de tinta podem ser empregadas. O substrato fino flexível pode ser tratado com tinta(s) para formar a imagem impressa desejada por meio de qualquer método conhecido na tecnologia desejável, tais como, mas sem limitações, técnicas de tela giratória, gravura ou flexografia. A superfície do substrato fino flexível pode ser pré-tratada de alguma maneira de maneira a melhorar a adesão da tinta(s) na superfície, incluindo tratamento de chama, tratamento corona, tratamento de plasma ou tratamento com iniciador.

A composição curável por radiação da presente invenção é aplicada como uma camada fina, líquida sobre toda ou uma porção do substrato fino flexível (tipicamente, a pelo menos porções do lado do substrato que estará no lado exterior ou sem alimento da embalagem de alimento compreendendo o substrato fino flexível). Se uma imagem impressa estiver presente na superfície do substrato, geralmente prefere-se que toda a

imagem impressa seja revestida pela composição curável por radiação camada. Qualquer um dos métodos conhecidos para criar uma camada fina de um líquido em uma superfície pode ser usado com este propósito, incluindo, por exemplo, revestimento com rolo, escovação, jateamento e secagem, bem como métodos de revestimento de tela, gravura, flexografia e de bastão de medição. Aplicações da composição curável por radiação ao substrato podem ser integradas com os procedimentos utilizados para fabricar o substrato; por exemplo, a composição curável por radiação pode ser aplicada depois da impressão de uma imagem na superfície do substrato fino flexível. A espessura da camada da composição curável por radiação é selecionada de maneira a fornecer um revestimento curado (depois da exposição da composição a radiação ultravioleta ou de feixe de elétron) que é efetivo para conferir as características desejadas ao substrato fino flexível (por exemplo, brilho, umidade e resistência térmica). Tipicamente, a espessura do revestimento curado é de cerca de 0,1 a cerca de 20 microns.

A superfície do substrato tendo uma camada da composição curável por radiação aplicada nela é então exposta a suficiente radiação na forma de luz ultravioleta ou radiação de feixe de elétrons para causar reação dos componentes reativos da composição. Os componentes reativos polimerizam e/ou reticulam de maneira a endurecer ou curar a composição. Preferivelmente, a quantidade de radiação é suficiente para induzir reação de pelo menos 90 %, mais preferivelmente pelo menos 95 %, acima de tudo preferivelmente todo ou essencialmente todos dos componentes reativos.

Em modalidades preferidas, a composição curável por radiação e as condições de cura por radiação são selecionadas de maneira a minimizar o nível de substâncias residuais no revestimento curado que pode ser extraído pelo solvente (por exemplo, etanol) ou que migra através do substrato fino flexível.

Na presente invenção, a composição curável por radiação é

utilizada como um revestimento e não como um adesivo. Isto é, a composição é aplicada na forma líquida a uma superfície do substrato e então completamente curada (endurecida), sem nenhum outro substrato sendo colocado em contato com a composição depois de ser aplicado à primeira superfície.

5 As composições curáveis por radiação utilizadas na presente invenção podem ser curadas usando técnicas convencionais para cura por radiação, tal como irradiação da camada da composição na superfície do substrato usando luz UV (ultravioleta) de lâmpadas de mercúrio de baixa, média e/ou alta pressão, He-Cd e Ar lasers, lâmpadas de arco de xenônio ou
10 outras fontes adequadas de radiação. A luz UV pode ter um comprimento de onda de cerca de 200 a cerca de 450 nanômetros. A fonte de feixes de elétron (elétrons altamente acelerados) pode ser um dispositivo que processa feixe de partícula. Tais dispositivos são bem conhecidos na tecnologia e são descritos,
15 por exemplo, nos pedidos de patente U.S. 2005-0233121, 2004-0089820, 2003-0235659, e 2003-0001108, cada um dos quais está aqui incorporado pela referência na sua íntegra. Dispositivos que emitem feixe de elétrons adequados são disponíveis, por exemplo, da Energy Sciences, Inc.

A quantidade de radiação necessária para curar a composição
20 dependerá, certamente, do ângulo de exposição à radiação, da espessura do revestimento da camada da composição curável por radiação, e da concentração e reatividade dos grupos funcionais presentes nos componentes reativos da composição. Tipicamente, uma fonte ultravioleta com um comprimento de onda entre 200 e 300 nm (por exemplo, uma lâmpada de arco
25 de mercúrio filtrada) ou uma fonte de feixe de elétrons é direcionada a um substrato revestido com a composição curável por radiação realizada em um sistema de transferência que fornece uma taxa de passagem depois da fonte de radiação apropriada para o perfil de absorção da radiação da composição (cujo perfil é influenciado pelo grau de cura desejado, pela espessura do

revestimento a ser curado e pela taxa de polimerização da composição). Por exemplo, o dispositivo que processa feixe de partícula pode ser operado em uma voltagem de 125 kVolts ou menos (por exemplo, cerca de 60 a cerca de 110 kVolts, embora voltagens maiores que 125 kVolts também possam ser utilizadas), com os elétrons altamente acelerados que emitem energia na faixa de cerca de 0,5 Mrads a cerca de 10 Mrads (por exemplo, cerca de 1 a 7 Mrads)

Os substratos revestidos finos flexíveis da presente invenção são especialmente adequados para a fabricação de embalagens, tais como bolsas retortáveis para a embalagem de alimento, a medida em que o revestimento formado pela cura da composição curável por radiação fornece excelente proteção das imagens impressas na superfície do substrato. Exemplos ilustrativos de tais embalagens incluem embalagens VFFS, embalagens HFFS, bandejas ou copos tampados que usam o substrato revestido como o material de fechamento, sacolas de vedação na extremidade, bolsas de vedação lateral, bolsas de vedação em L e sacolas que são seladas nos três lados, mas abertas no topo. Por exemplo, uma sacola de travesseiro pode ser formada de duas folhas do substrato tendo uma camada selável no lado oposto ao lado que leva o revestimento curado que são dispostos de maneira que os lados que têm a camada selável neles sejam posicionados face a face um com o outro e então unidos e selados juntos em torno de suas respectivas bordas (por vedação a quente ou pelo uso de um adesivo, por exemplo). A vedação a quente pode ser realizada por qualquer uma ou mais de uma ampla variedade de métodos, tais como o uso de barras aquecidas, fios quentes, ar quente, radiação infravermelha, radiação ultra-sônica, radiação de rádio ou alta frequência, facas aquecidas, seladoras por impulso, seladoras ultra-sônicas, seladoras de aquecimento por indução, etc., conforme apropriado. Alternativamente, uma das duas folhas pode ser um substrato não revestido fino flexível (que pode ser o mesmo ou diferente do substrato

revestido com a composição curada curável por radiação) desde que ela tenha a capacidade de ser similarmente selada à outra folha. Um espaço de armazenamento é assim definido pela área não selada entre as duas folhas e nas bordas seladas. O espaço de armazenamento contém os conteúdos da

5 bolsa (por exemplo, um gênero alimentício) e é finalmente selado para fora do ambiente ao redor. A embalagem selada pode, desta forma, ser submetida a um tratamento de retorta, por exemplo, aquecimento a uma temperatura de pelo menos cerca de 120 graus por um tempo efetivo para pasteurizar os conteúdos da bolsa (por exemplo, cerca de 20 a cerca de 90 minutos). O

10 substrato revestido fino flexível pode ser formado em qualquer forma adequada que pode ser desejada para conter o gênero alimentício, tais como, por exemplo, uma forma retangular ou quadrada ou outra poligonal ou não poligonal.

Uma única folha do substrato revestido fino flexível de acordo

15 com a invenção pode alternativamente ser usada. Esta folha pode ser dobrada em si (com uma camada selável no interior) para formar os lados da bolsa. Uma vez que o produto desejado (por exemplo, um gênero alimentício) é colocado nos lados redobrados, as bordas remanescentes da folha podem ser seladas uma na outra de maneira a encerrar os conteúdos.

20 A presente invenção assim fornece um método de embalar um gênero alimentício, o dito método compreendendo:

- a) formar um substrato fino flexível (que pode conter uma ou mais camadas);
- b) aplicar uma imagem impressa em pelo menos um lado do
- 25 substrato fino flexível para formar um substrato impresso;
- c) revestir pelo menos a imagem impressa com uma composição curável por radiação compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do

grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico;

d) curar a composição curável por radiação usando radiação ultravioleta e/ou de feixe de elétrons para formar um substrato revestido, impresso;

5 e) formar uma embalagem compreendendo pelo menos o substrato revestido, impresso;

f) colocar um gênero alimentício na embalagem;

g) selar a embalagem para encerrar o gênero alimentício e para fornecer um gênero alimentício embalado; e

10 h) submeter o gênero alimentício embalado a condições de retorta.

A presente invenção também fornece um método de embalar um gênero alimentício, o dito método compreendendo:

15 a) formar uma folha compreendendo um substrato revestido fino flexível em uma bolsa incluindo um espaço de armazenamento formado pela dita pelo menos uma folha, tanto sozinha quanto em cooperação com pelo menos uma folha adicional, em que pelo menos uma superfície tem um revestimento obtido expondo uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais
20 grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico a uma quantidade de radiação ultravioleta e/ou de feixe de elétrons suficiente para reagir o dito monômero ou oligômero curável por radiação;

25 b) colocar o dito gênero alimentício no dito espaço de armazenamento;

c) selar a dita bolsa; e

d) aquecer a bolsa selada a uma temperatura de pelo menos 120 graus por pelo menos 30 minutos.

Em uma modalidade, o substrato revestido fino flexível tem uma camada interna selável (preferivelmente, uma camada selável a quente) que é selada em si ou a uma segunda camada selável quando a bolsa é formada. Também, prefere-se que a bolsa seja completamente selada de maneira a inibir substancialmente o ingresso de bactérias no espaço de armazenamento. Preferivelmente, os materiais usados na bolsa e o método de vedação são selecionados de maneira tal que a bolsa selada contendo o gênero alimentício seja capaz de suportar a retorta (por exemplo, aquecimento a uma temperatura de pelo menos 100, pelo menos 110, ou pelo menos 120 graus C por pelo menos 30 minutos sem deslaminagem ou degradação da bolsa ou quebra ou liberação da vedação). Um substrato revestido fino flexível, de acordo com a presente invenção, também pode ser utilizado para fabricar uma bolsa retortável de reforço ou de suporte. Por exemplo, uma bolsa de reforço pode incluir duas folhas do substrato revestido fino flexível (ou, alternativamente, uma folha do substrato revestido fino flexível e uma folha de um diferente substrato fino flexível tendo um lado que é capaz de ser selado ao substrato revestido fino flexível). Uma folha é dobrada para formar as folhas de frente e verso da bolsa. As folhas são unidas e seladas juntas em torno de suas respectivas bordas (por vedação a quente, por exemplo) em torno dos lados e topo, com selagens também formadas no reforço da base. A área entre as três folhas e nas selagens a quente, desta forma, cria um espaço de armazenamento que é selado fora do ambiente ao redor e contém os conteúdos da bolsa, tal como um gênero alimentício. As folhas podem ser de qualquer forma adequada ou desejável para conter um gênero alimentício, incluindo, por exemplo, uma forma retangular ou quadrada ou outra poligonal ou não poligonal.

Em uma modalidade, uma máquina de bolsa é alimentada com duas tramas do substrato revestido fino flexível (ou, alternativamente, uma trama de um substrato revestido fino flexível, de acordo com a presente

invenção, e uma trama de um substrato fino flexível diferente). Uma trama principal é usada como a fonte de uma folha que é dobrada na metade ao longo de um lado da bolsa para formar uma folha de frente e a folha de verso, que são posicionadas no alinhamento e uma por cima da outra. As bordas livres das folhas são seladas uma na outra ao longo do outro lado da bolsa. A segunda trama é alimentada no lado da máquina para formar uma folha de reforço da base, que é selada nas folhas de frente e verso para formar uma bolsa de topo aberto. Depois de a bolsa ter sido carregada com um gênero alimentício ou similares, as bordas do topo das folhas de frente e verso são seladas juntas usando um método de vedação adequado. Será evidente que uma única folha do substrato fino flexível da presente invenção pode ser utilizada para formar uma bolsa retortável reforçada com nesgas ou que fica em pé. Por exemplo, a folha pode ser dobrada em si para formar as três folhas mencionadas anteriormente. Tipicamente, o meio da única folha formaria o reforço desejado e as extremidades alcançariam o topo da bolsa. As bordas laterais e do topo não conectadas podem então ser seladas, pelo menos uma delas sendo selada somente depois de o gênero alimentício ou outro material a ser embalado ser colocado entre a folha redobrada.

Os substratos revestidos finos flexíveis fornecidos pela presente invenção também podem ser usados na fabricação de recipientes de embalagem semi-rígidos ou rígidos (incluindo recipientes retortáveis). Um recipiente como este pode compreender, por exemplo:

- a) uma bandeja de recipiente tendo um flange para vedação; e
- b) uma folha de um substrato revestido fino flexível, de acordo com a invenção; em que o substrato revestido fino flexível tem uma camada selável em um lado que é selado à flange da bandeja do recipiente (usando vedação a quente ou vedação por adesivo, por exemplo).

Os substratos revestidos finos flexíveis da invenção assim podem ser usados como estoque de tampa em um processo para preparar uma

embalagem de alimento compreendendo as etapas de:

a) carregar uma bandeja plástico flangeada com um produto alimentício;

5 b) posicionar uma folha do substrato revestido fino flexível sobre a bandeja carregada (com a camada selável revestindo o flange da bandeja plástica); e

c) selar a folha do substrato revestido fino flexível completamente em torno do flange da bandeja de maneira a encerrar a embalagem de alimento e de maneira a deixar uma borda ou alça solta da
10 folha para abertura da embalagem de alimento. Quando a borda ou alça solta é desprendida, a vedação entre o substrato revestido fino flexível e a bandeja cede coesivamente.

A camada selável pode ser uma camada selável a quente e pode ser composta de dois filmes diferentes (por exemplo, dois filmes de
15 poliolefina diferentes) de maneira que quando a embalagem de alimento descrito anteriormente for aberto, a interface entre os dois filmes diferentes na coesividade da camada selável não funcione. Uma camada permanece no flange da bandeja, enquanto que a outra camada é desprendida juntamente com o remanescente do substrato revestido fino flexível. A camada selável
20 pode, por exemplo, ser um filme co-extrudado. Certamente, onde o recipiente se destina a ser submetido a retorta, este tipo de arranjo também deve ser capaz de sobreviver a condições de retorta e outro processamento da embalagem de alimento, de maneira tal que a vedação entre as duas camadas permaneça intacta durante tal processamento, evitando assim qualquer
25 liberação ou contaminação dos conteúdos da embalagem de alimento antes do tempo que o usuário deseje abrir a embalagem de alimento.

Outras abordagens conhecidas na tecnologia também podem ser empregadas para incorporar os substratos revestidos finos flexíveis da presente invenção nas bolsas, recipientes, encerramentos e similares. Isto é,

uma trama do substrato revestido fino flexível pode ser substituída por uma trama de qualquer laminado flexível convencional, incluindo laminados tendo uma camada selável pelo menos em um lado.

5 Como um exemplo, na maioria das aplicações de embalagem de vedação a frio, um adesivo de vedação a frio é aplicado em um padrão em torno do perímetro de uma folha de um filme laminado. A folha do filme laminado é então posicionada adjacente a uma segunda folha de um filme laminado que também carrega uma camada de adesivo de vedação a frio em torno de seu perímetro, com as camadas de adesivo de vedação a frio sendo
10 prensadas uma contra a outra a cerca da temperatura ambiente para ligar as duas folhas juntas. O substrato revestido fino flexível da presente invenção pode ser substituído por uma ou ambas das folhas de laminado de filme mencionadas anteriormente, com o adesivo de vedação a frio sendo aplicado no lado da camada selável da folha substrato revestido fino flexível.

15 Os substratos revestidos finos flexíveis aqui descritos também podem ser usados nas aplicações de embalagem onde as embalagens contêm uma substância ou objeto a não ser um gênero alimentício e/ou onde a embalagem não é submetida a retorta.

20 Por exemplo, os substratos revestidos finos flexíveis da presente invenção podem ser facilmente adaptados para uso em embalagem tipo formar-encher-selar (FFS), embalagem asséptica, embalagem de vedação a frio, recipientes reseláveis/refecháveis e similares. Produtos a não ser gêneros alimentícios que são capazes de ser embalados ou encapsulados usando bolsas, sacolas, recipientes ou outros encerramentos formados dos
25 substratos revestidos finos flexíveis incluem, mas sem limitações, produtos de cuidado pessoal (por exemplo, sabonete, cosméticos, loções, xampus, condicionadores, géis de modelar), componentes eletrônicos/elétricos (por exemplo, baterias), produtos de limpeza (por exemplo, limpadores de superfície dura, lenços), produtos médicos (por exemplo, medicamentos,

produtos anticéticos), produtos de manutenção (por exemplo, óleo, lubrificante, polidores) e similares.

EXEMPLOS

- Inúmeras composições de revestimento curáveis por radiação
- 5 diferentes de acordo com a presente invenção foram preparadas combinando os vários componentes descritos na tabela 1 (a quantidade de cada componente é expressa em porcentagem em peso, com base no peso total da composição).

TABELA 1

Componente	Descrição	Exemplo 1	Exemplo 1A	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5
CN 3100 ¹	Funcionalidade w/OH do oligômero de acrilato	10	10	--	--	--	--
PHOTOMER 5429 ²	Oligômero tetrafuncional (acrilato de poliéster)	10	--	--	--	--	--
TYCEL 7910 ³	Pré-polímero de poliuretano terminado com NCO	11	11	--	--	--	--
ECX 4046 ⁴	Monoacrilato funcionalizado com ácido carboxílico	50	50	--	--	--	--
JR4-199 ⁵	Resina acrílica curável por UV	8	8	--	--	--	--
SR 256 ⁶	Acrilato de 2-(2-etoxietóxi)etila	5	5	--	--	--	--
SARCURE SR 1129 ⁷	Fotoiniciador	4	4	4	4	--	--
DAROCUR 1173 ⁸	2-hidróxi-2-metil-fenil-propan-1-ona	2	2	2	2	--	--
CN 3002 ⁹	Monômero acrílico + agente de pegajosidade	--	10	--	--	--	--
LR 8765 ¹⁰	Acrilato de epóxi alifático	--	--	30,4	31	32,93	32,29
CD 580 ¹¹	Diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcóxido	--	--	9,9	6	6,38	10,53
PHOTOMER 4361 ¹²	Diacrilato de 1,6-hexanodiol (2) etoxilado	--	--	20	23	24,47	21,28
PHOTOMER 4703 ¹³	Monômero acrílico funcional carboxila	--	--	12,8	--	--	13,63
PHOTOMER 4149 ¹⁴	Triacrilato de EO trimetilolpropano 3	--	--	13,9	11	11,7	14,79
PHOTOMER 8127 ¹⁵	Monoacrilato propoxilado de neopentil glicol monometóxi (2 PO)	--	--	6	7	7,45	6,38
LA 1118-68 ¹⁶	Acrilato de epóxi	--	--	--	10	10,64	--

CN 990 ¹⁷	Acrilato de uretano siliconizado	--	--	--	6	6,38	--
4-Metoxifenol (MEHQ)		--	--	--	--	0,05	0,05
Lambent SA-CM ¹⁸	Silicone de vinila tetrafuncional	--	--	1	--	--	1,06

¹ Sartomer (de acordo com o MSDS do fabricante, este produto contém "oligômero acrílico de baixa viscosidade" (quantidade apropriada), "éster de ácido metacrilato" (quantidade apropriada), "éster acrílico" (até 4 % em peso), e "acrilato de uretano alifático" (quantidade apropriada)

² Cognis Corporation

³ Henkel Corporation (Liofol)

⁴ Cognis Corporation

⁵ Estron (polímero acrílico sólido diluído em [acrilato de 2-(2-etoxietóxi)etila]

⁶ Sartomer

⁷ Sartomer

⁸ Ciba

⁹ Sartomer

¹⁰ BASF

¹¹ Sartomer

¹² Cognis Corporation

¹³ Cognis Corporation

¹⁴ Cognis Corporation

¹⁵ Cognis Corporation

¹⁶ Henkel Corporation (Liofol)

¹⁷ Sartomer (descrito pelo fornecedor como "acrilato de uretano alifático ligado a silicone")

¹⁸ Lambent Technologies

As composições dos exemplos 1 e IA foram cada uma aplicada no lado impresso de um substrato de filme de poli(tereftalato de etileno) (PET) e então curadas por exposição à luz UV usando uma lâmpada de arco de mercúrio de pressão média 300 w/in (bulbo de H a 100 % de força e 200 ft/min (60,96 m/min) de velocidade de transferência). Depois de curar as composições, os substratos revestidos foram testados (teste de adesão de revestimento/fita; esfregões MEK; brilho a 60 graus). Os substratos curados, revestidos foram então submetidos a retortas a 121 graus C e 15 psi (103 kPa) de pressão por 30 minutos e então re-testados. O substrato curado, revestido não apresentou deslaminação nem manchas de água depois de ser submetido a condições de retorta. Os seguintes resultados foram observados (Tabela 2):

Tabela 2.

Teste	Exemplo 1	Exemplo IA
Adesão (antes da retorta)	Passa	Passa
Adesão (depois da retorta)	Passa	Passa
Brilho (antes da retorta)	90,9	90,7
Brilho (depois da retorta)	65,2	80
esfregões MEK (antes da retorta)	50	44
esfregões MEK (depois da retorta)	7	15

Substratos curados, revestidos foram preparados e testados da forma descrita anteriormente, exceto que as composições curáveis usadas corresponderam aos exemplos 2 e 3 na tabela. As composições curáveis antes da cura tinham viscosidades de 132 cps e 200 cps, respectivamente, a 25 graus C. Os substratos curados, revestidos não tinham nenhum odor (antes nem depois de ser submetido a retortas) e não apresentaram nenhuma deslaminação ou manchas de água depois de ser submetidos a condições de retorta. Os seguintes resultados adicionais foram observados (Tabela 3):

Tabela 3.

Teste	Exemplo 2	Exemplo 3
Adesão (antes da retorta)	Passa	Passa
Adesão (depois da retorta)	Passa	Passa
Brilho (antes da retorta)	88,7	91,4
Brilho (depois da retorta)	86,7	88
Esfregões MEK (antes da retorta)	50	50
Esfregões MEK (depois da retorta)	50	25

Os revestimentos curados obtidos por irradiação das composições dos exemplos 2 e 3 assim apresentaram resistência significativamente melhor às condições de retorta (da forma refletida na resistência da retenção de brilho e esfregão MEK) comparada aos revestimentos curados derivados das composições dos exemplos 1 e 1A.

As composições dos exemplos 4 (viscosidade = 188 cps a 25 graus C) e 4A (viscosidade = 128 cps a 25 graus C) foram cada uma aplicada no lado impresso de um substrato de filme de poli(tereftalato de etileno) (PET) e então curadas por exposição a radiação de feixe de elétrons (EE).

Depois de curar as composições, os substratos revestidos foram testados (teste de adesão de revestimento/fita; esfregões MEK; brilho a 60 graus). Os substratos curados, revestidos foram então submetidos a retortas a 121 graus C e 15 psi (103 kPa) de pressão por 30 minutos e então re-testados. O substrato curado, revestido não apresentou deslaminção nem manchas de água depois de ser submetido às condições de retorta. Nenhum odor foi detectado antes nem depois da retorta. Os seguintes resultados adicionais foram observados (Tabela 4):

Tabela 4.

Teste	Exemplo 4	Exemplo 4A
Adesão (antes da retorta)	Passa	Passa
Adesão (depois da retorta)	Passa	Passa
Brilho (antes da retorta)	88,7	88,9
Brilho (depois da retorta)	81	80,1
esfregões MEK (antes da retorta)	50	50
esfregões MEK (depois da retorta)	50	50

As composições dos exemplos 1 e 1A foram aplicadas ao lado da folha de um laminado folha/CPP e então curadas por exposição à luz UV usando uma lâmpada de mercúrio de pressão média 300 w/in (bulbo de H a 100 % de força, 100 ft/min (30,48 m/min) de velocidade de transferência). Bolsas foram fabricadas dos substratos curados, revestidos e então carregadas com MIGLYOL 812 (triglicerídeo derivado de óleo de coco; produto de Dynamit Nobel). As bolsas carregadas foram subsequentemente retortadas

(240 graus F, 15 psi (103 kPa), 1 hora). Antes de ser submetido a retorta, ambos os substratos curados, revestidos passaram no teste de adesão (fita) e não tiveram nenhum odor (Exemplo 1 produziu um revestimento que apresenta uma taxa de atrito MEK de 5; Exemplo IA produziu um revestimento que apresenta uma taxa de atrito MEK de 4). Depois de ser submetido a retorta, ambos os substratos curados, revestidos passaram no teste de adesão (fita), não tiveram nenhum odor e não apresentaram nenhum tunelamento, deslaminção ou manchas de água. As bolsas submetidas a retorta não apresentaram nenhum lascamento ou vazamento de seus conteúdos.

REIVINDICAÇÕES

1. Embalagem retortável composto de pelo menos um substrato fino flexível selecionado do grupo que consiste em filmes plásticos e películas metálicas, caracterizada pelo fato de que o dito substrato fino flexível forma uma superfície externa da dita embalagem retortável e em que a dita superfície externa tem um revestimento curado nela formado expondo-se uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico a pelo menos um de radiação de feixe de elétrons ou radiação ultravioleta.

2. Embalagem retortável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é adicionalmente composta de pelo menos um di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado.

3. Embalagem retortável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é adicionalmente composta de pelo menos um fotoiniciador.

4. Embalagem retortável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é composta de um primeiro monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e pelo menos um grupo hidroxila por molécula e um segundo monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e pelo menos um grupo de ácido carboxílico por molécula.

5. Embalagem retortável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é adicionalmente composta de pelo menos um mono(met)acrilato de álcool alcoxilado, pelo menos um di(met)acrilato de álcool alcoxilado, e pelo menos um tri(met)acrilato de álcool alcoxilado.

6. Embalagem retortável, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é composta de a) cerca de 25 a cerca de 50 por cento em peso de pelo menos um (met)acrilato de epóxi, b) cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso de um ou mais agentes deslizantes contendo silício reativo, c) cerca de 25 a cerca de 35 por cento em peso de um ou mais mono(met)acrilatos de álcool alcoxilado, d) cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso de um ou mais di(met)acrilatos de álcool alcoxilado, e e) cerca de 6 a cerca de 20 por cento em peso de um ou mais tri(met)acrilatos de álcool alcoxilado.

7. Produto alimentício embalado, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) um produto alimentício; e

b) uma embalagem que encerra o produto alimentício, a embalagem compreendendo uma folha revestida impressa que é fina e flexível e que compreende:

i) um filme substrato compreendendo um ou mais polímeros termoplásticos, o filme substrato tendo um lado de impressão no lado de fora da dita embalagem;

ii) uma imagem impressa no lado de impressão do filme substrato;

iii) e um revestimento curado sobre a imagem que é formada aplicando uma camada de uma composição compreendendo pelo menos um monômero ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos (met)acrilato por molécula e um ou mais grupos funcionais por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e grupos ácido carboxílico e expondo a dita composição a pelo menos um de radiação de feixe de elétrons e radiação ultravioleta.

8. Composição curável por radiação, caracterizada pelo fato de que é composta de a) cerca de 25 a cerca de 50 por cento em peso de pelo

menos um (met)acrilato de epóxi, b) cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso de um ou mais agentes deslizantes contendo silício reativo, c) cerca de 3 a cerca de 10 por cento em peso de um ou mais mono(met)acrilatos de álcool alcoxilado, d) cerca de 25 a cerca de 35 por cento em peso de um ou mais di(met)acrilatos de álcool alcoxilado, e e) cerca de 6 a cerca de 20 por cento em peso de um ou mais tri(met)acrilatos de álcool alcoxilado.

9. Composição curável por radiação, caracterizada pelo fato de que compreende a) cerca de 40 a cerca de 50 por cento em peso de um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em (met)acrilatos de epóxi e (met)acrilato funcionalizado de ácido carboxílico monômeros, b) cerca de 4 a cerca de 10 por cento em peso de pelo menos um mono(met)acrilato de álcool alcoxilado, c) cerca de 25 a cerca de 35 por cento em peso de pelo menos um di(met)acrilato de álcool alcoxilado, e d) cerca de 8 a cerca de 18 por cento em peso de pelo menos um tri(met)acrilato de álcool alcoxilado.

10. Composição curável por radiação, caracterizada pelo fato de que compreende a) um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em monômeros de (met)acrilatos de epóxi e (met)acrilato funcionalizado com ácido carboxílico, b) pelo menos um mono(met)acrilato de mono-alcóxi neopentil glicol alcoxilato, c) pelo menos um di(met)acrilato de cicloexano dimetanol alcoxilado, d) pelo menos um di(met)acrilato 1,6-hexanodiol alcoxilado, e e) pelo menos um tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado.

RESUMO

“EMBALAGEM RETORTÁVEL, PRODUTO ALIMENTÍCIO EMBALADO, E, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR RADIAÇÃO”

É descrita uma imagem impressa na superfície externa de uma
5 embalagem de alimento fabricada usando um substrato fino flexível que pode
ser protegida contra degradação durante a retorta da embalagem de alimento
por radiação, curando uma camada de uma composição líquida colocada na
superfície externa. A composição líquida contém pelo menos um monômero
ou oligômero curável por radiação contendo um ou mais grupos funcionais
10 por molécula selecionados do grupo que consiste em grupos hidroxila e
grupos ácido carboxílico, tais como um (met)acrilato de epóxi e/ou
(met)acrilato funcionalizado de ácido carboxílico.