



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0506431-7

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0506431-7

(22) Data do Depósito : 07/01/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 28/07/2005

(51) Classificação Internacional : C08F 2/46; C08F 2/52; B32B 27/08; B32B 27/10; B29D 22/00; B29D 23/00; C08J 7/18

(30) Prioridade Unionista : 09/01/2004 US 60/534,998; 06/01/2005 US 11/029,412

(54) Título : COMPOSIÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR IRRADIAÇÃO, MATERIAL LAMINADO, PROCESSO PARA FORMAR O MESMO

(73) Titular : ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL PROPERTY LLC, Companhia Norte-Americana.
Endereço: 5200 Blazer Parkway, Dublin, Ohio 43017, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Stephen C. Lapin, Industrial. Endereço: 7126 Joy Maire Lane Waterford, WI 53185, Estados Unidos.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 07/01/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



**COMPOSIÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR IRRADIAÇÃO,
MATERIAL LAMINADO, PROCESSO PARA FORMAR O MESMO**

1. Campo da Invenção

A invenção refere-se aos materiais laminados, curados
5 por irradiação, composições de adesivos curáveis por
irradiação adequadas para uso na formação dos materiais
laminados, e aos métodos de fabricação de materiais
laminados.

2. Antecedentes da Invenção

10 Embalagem laminada é amplamente utilizada para
alimentos, não-alimentos, e aplicações farmacêuticas.
Embalagem laminada inclui embalagem flexível e embalagem
rígida (caixas de papelão, dobráveis). Vários outros produtos
industriais ou de consumidor laminados também são comuns.
15 Esses incluem rótulos e vários tipos de cartões para
identificação, cartão de associações, propósitos
promocionais, etc. Embalagens laminadas utilizam uma ampla
gama de diferentes tipos de materiais incluindo diversos
tipos de películas plásticas, papel, e folha de alumínio. As
20 películas plásticas incluem diversos tipos de poliolefinas,
poliésteres, e poliamidas. As películas podem ser diversas
combinações de homopolímeros, copolímeros, e misturas de
polímeros. As películas podem estar em uma única camada ou
podem ser co-extrusadas em múltiplas camadas. As películas
25 também são comumente revestidas, metalizadas, ou de outra
forma tratadas para aperfeiçoar o desempenho da embalagem
resultante. Os materiais de embalagem são selecionados com
base em uma variedade de fatores incluindo propriedades de
barreira desejadas, aparência, custo, percepção física,
30 capacidade de impressão, propriedades de vedação,
características de fácil abertura, e características de
poderem ser fechados outra vez.

Duas classes principais de materiais flexíveis de
embalagem são: 1) embalagem de trama única, que inclui uma
35 única trama de uma película co-extrusada; e 2) embalagem
laminada. Embalagem laminada frequentemente é desejada devido

ao fato de que é vantajoso combinar duas ou mais tramas para se obter duas propriedades desejadas da embalagem resultante. Razões para utilizar construções de embalagem laminada incluem: 1) conter os gráficos entre camadas para prover
5 proteção e aparência aperfeiçoada; 2) manter o frescor do produto por tirar proveito das propriedades de barreira das camadas individuais; 3) combinar uma trama termicamente estável para impressão com uma trama selável a calor para vedar a embalagem; 4) prover propriedades de manejo e de
10 percepção desejadas para maximizar a característica de ser atraente para o consumidor; 5) aperfeiçoar a resistência da embalagem para manter integridade para enchimento, transporte, e manejo pelo consumidor.

Várias tecnologias diferentes são usadas para ligar as
15 camadas usadas na embalagem laminada. Duas classes de tecnologia de laminação são: laminação de extrusão e laminação de adesivo. A laminação de extrusão envolve fundir e depositar uma camada de resina plástica térmica tal como polietileno entre duas tramas de material de embalagem. Os
20 diferentes tipos de adesivos atualmente usados para laminar os materiais flexíveis de embalagem 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) dois componentes sem solvente.

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

30 Adesivos à base de água têm limitações inerentes que incluem: 1) a necessidade de equipamento de secagem prolongado; 2) o efeito do calor utilizado na secagem sobre as películas de embalagem termicamente sensíveis; 3) taxas variáveis de secagem dependendo dos níveis de umidade
35 ambiente; e 4) dificuldade em iniciar e parar devido à secagem de adesivo no equipamento de aplicação.

Qualquer sistema de dois componentes (à base de solvente, à base de água, ou sem solvente) tem desvantagens inerentes que incluem: 1) a necessidade de mistura precisa dos dois componentes; 2) vida útil em estoque, limitada, dos componentes misturados; e 3) o retardo de tempo (tipicamente de 2 a 5 dias) exigido para que os dois componentes reajam para atingir às propriedades finais do adesivo. Outras limitações associadas aos adesivos sem solvente de dois componentes incluem: 1) a necessidade de equipamento de aplicação de calor; e 2) aminas aromáticas tóxicas residuais, as quais são subprodutos de sistemas de cura baseados em isocianato.

Adesivos curáveis por irradiação podem oferecer potencialmente diversas vantagens em relação a esses outros adesivos de laminação de embalagem flexível. Eles podem oferecer: 1) composições de uma parte estável; 2) pouco ou nenhum VOC; e 3) desempenho de adesivo total imediatamente quando da cura. Adesivos de laminação curáveis por UV exigem pelo menos uma camada de material de embalagem que seja suficientemente transparente para permitir a penetração de luz UV para curar o adesivo. Cura por EB tem a vantagem adicionada de poder penetrar em materiais de embalagem opacos ou impressos para curar o adesivo.

Os principais desafios no desenvolvimento dos adesivos de laminação, curáveis por irradiação são: 1) prover resistência química e de ligação que seja adequada para a aplicação de embalagem desejada; e 2) ter pouco desprendimento de odor, não estragar, e baixa migração para permitir a embalagem de produtos alimentícios e farmacêuticos.

Materiais curáveis por irradiação tais como tintas e revestimentos são geralmente baseados em monômeros reativos de peso molecular relativamente baixo e oligômeros. Os componentes são projetados para serem convertidos em polímeros de elevado peso molecular mediante irradiação UV ou EB. Elevadas conversões dos componentes de baixo peso

molecular podem ser obtidas; contudo, alguma quantidade residual de monômero ou oligômeros normalmente permanece. Esses componentes residuais podem ser responsáveis pelos problemas de odor, manchas, e migração na embalagem. A

5 técnica de tintas e revestimentos curáveis por irradiação não trata desses problemas associados aos materiais de embalagem de laminado flexível, e, desse modo, aqueles versados na técnica não seriam motivados a observar a técnica de tintas e revestimentos curáveis por irradiação ao tratar dos problemas

10 associados aos adesivos curáveis por irradiação para uso em laminados.

Uma discussão dos problemas associados ao uso de materiais curáveis por irradiação nas aplicações de embalagens de alimentos pode ser encontrada no Pedido PCT WO

15 02/081577 (Chatterjee), o qual é aqui incorporado como referência. As composições reveladas por Chatterjee contêm água, que é deslocada da tinta ou revestimento mediante cura por irradiação. Isso não pode ser feito com um adesivo de laminação uma vez que a água poderia ficar presa entre as

20 duas camadas de materiais de embalagem e, desse modo, Chatterjee não é útil para resolver os problemas associados aos adesivos curáveis por irradiação para uso na fabricação de laminados.

Grande interesse em adesivos de laminação curáveis por

25 feixes de elétrons (EB) começou aproximadamente há 4 anos atrás. Esse interesse foi guiado em parte pelo desenvolvimento de uma nova geração de equipamento de feixes de elétrons de custo inferior e de voltagem inferior. Uma discussão sobre o equipamento de baixa voltagem pode ser

30 encontrada na US 6.610.376 (Rangwalla), que é incorporada aqui como referência. O equipamento de baixa voltagem permitiu eficiente deposição de energia em camadas de revestimento ou adesivo enquanto minimizando os efeitos adversos da energia EB sobre os substratos. As vantagens de

35 laminação EB foram analisadas em múltiplas publicações. A vantagem mais óbvia é relacionada às características de

ligação instantânea ao contrário dos adesivos baseado na reação de isocianatos com polióis que podem durar vários dias até atingir as propriedades de desempenho desejadas.

Embora a tecnologia de adesivos de laminação EB tenha
5 surgido em algumas aplicações industriais, uso comercial na embalagem de alimentos tem sido limitado. Isso se deve em parte às propriedades limitadas de desempenho dos adesivos incluindo resistência limitada à água.

Em adesivos de laminação curáveis por irradiação, os
10 componentes de baixo peso molecular residuais são inicialmente encontrados dentro do adesivo curado, o qual está localizado entre duas camadas de materiais de embalagem. Alguns tipos de materiais de embalagem, tal como folha de alumínio, são materiais de barreira adequados e são eficazes
15 para prevenir a migração de componentes de baixo peso molecular para o produto alimentício ou farmacêutico. Outros materiais de embalagem, tais como materiais baseados em poliolefina, são conhecidos como sendo barreiras menos eficazes para a migração de compostos orgânicos de baixo peso
20 molecular. Dessa forma, há uma necessidade de um material adesivo curável por irradiação que quando adequadamente curado exiba migração substancialmente reduzida através das camadas em um material de embalagem laminado.

Materiais de embalagem laminados também têm problemas
25 com a delaminação das camadas durante uso normal, especialmente quando a embalagem contém líquidos agressivos ou certos produtos alimentícios agressivos. A delaminação também pode ser um problema durante o processamento da embalagem. Isso pode incluir a adição de fechos, carga,
30 vedação, e processamento térmico. Desse modo, há uma necessidade de um material adesivo curável por irradiação que quando adequadamente curado exiba adesão suficiente para prevenir delaminação das camadas durante uso normal.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

35 Um objetivo da invenção é o de prover materiais laminados de embalagem, curados por irradiação, os quais não

lixiviam monômeros curáveis por irradiação residuais para o seu conteúdo e exibem adesão suficiente para evitar delaminação das camadas durante uso normal.

Um outro objetivo é o de prover adesivos de laminação curáveis por irradiação que possam ser usados para formar materiais laminados de embalagem que não lixiviam monômeros curáveis por irradiação para o seu conteúdo e exibam adesão suficiente para evitar delaminação das camadas durante uso normal.

Esses e outros objetivos podem ser alcançados mediante uma composição de adesivo de laminação curável por irradiação compreendendo 10 a 100% em peso de pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático com base no peso total da composição.

Esses e outros objetivos também são alcançados mediante um material laminado compreendendo pelo menos duas camadas ligadas juntas mediante pelo menos uma camada de adesivo de laminação curado por irradiação, em que o adesivo de laminação curado por irradiação é formado mediante cura por irradiação de uma composição de adesivo de laminação curável por irradiação compreendendo de 10 a 100% de pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático com base no peso total da composição.

Esses e outros objetivos são alcançados adicionalmente por intermédio de um processo para formar um material laminado compreendendo: aplicar uma composição de adesivo de laminação curável por irradiação compreendendo de 10 a 100% em peso de pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático com base no peso total da composição, a pelo menos uma primeira camada; prensar pelo menos uma segunda camada em contato com a composição curável por irradiação desse modo formando uma estrutura laminada; e aplicar irradiação à estrutura laminada para curar a composição curável por irradiação e ligar as camadas de laminado.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

A Figura 1 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um material de embalagem laminado curado por irradiação;

5 A Figura 2 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um material de embalagem laminado curado por irradiação;

A Figura 3 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um material de embalagem laminado curado por irradiação;

10 A Figura 4 ilustra uma vista lateral de um processo de laminação por irradiação;

A Figura 5 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um produto embalado;

15 A Figura 6 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um rótulo laminado aperfeiçoado de acordo com a presente invenção;

A Figura 7 ilustra uma vista lateral em seção transversal de um recipiente de poliolefina adequado para conter um produto farmacêutico ou alimentício tendo o rótulo laminado aperfeiçoado ligado a uma sua superfície externa;

20 A Figura 8 ilustra um gráfico de propriedades DMA de um exemplo de acordo com a presente invenção após cura por UV com um fotoiniciador;

A Figura 9 ilustra um gráfico dos diagramas de tangente delta de um exemplo de acordo com a presente invenção após cura por UV com fotoiniciador;

As Figuras 10A-10E ilustram gráficos das resistências de ligação dos exemplos de acordo com a presente invenção; e

30 As Figuras 11A-11C ilustram gráficos de resistência para produtos alimentícios dos exemplos de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Descobriu-se agora que o uso de monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático, em adesivos de laminação, curáveis por irradiação, proporciona aperfeiçoamentos inesperados em resistência de ligação e resistência à água

das estruturas laminadas resultantes, assim como resistência aperfeiçoada à migração.

Como revelado em nossas Patentes US 6.720.050 e 6.472.056, cujas revelações completas são incorporadas aqui
5 como referência, a irradiação de adesivos curados pode ter baixos níveis de monômeros residuais permanecendo após o processo de cura. Descobriu-se que monômeros funcionais de ácido carboxílico têm baixa migração através dos materiais de embalagem incluindo poliolefinas. Descobrimos agora que os
10 monômeros de ácido carboxílico cicloalifático têm surpreendentemente propriedades de migração inferiores em comparação aos outros monômeros incluindo monômeros baseados em meio éster de 2-hidroxietil acrilato (HEA) e anidrido succínico (monoacriloxietil succinato, MAES).

15 Uma outra vantagem inesperada dos monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático é relacionada às propriedades de irritação da pele significativamente reduzidas. Por exemplo, o meio éster de HEA com anidrido hexahidroftálico (monoacriloxietil hexahidroftalato, MAHP)
20 produz uma resposta não-corrosiva a um teste de membrana enquanto MAES produz uma resposta corrosiva para o mesmo teste.

Adesivo de Laminação Curável por Irradiação

O adesivo de laminação curável por irradiação (a seguir
25 referido como "composição de adesivo curável por irradiação") compreende 10 a 100% de pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático com base no peso total da composição. Preferivelmente, o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente em uma quantidade a
30 partir de aproximadamente 20 a aproximadamente 80%, e mais preferivelmente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70%, com base no peso total da composição.

A composição pode incluir de 10 a 90% em peso de monômeros funcionais de ácido carboxílico não-cicloalifático,
35 com base no peso total da composição. O termo "monômero funcional de ácido carboxílico não-cicloalifático" é

entendido como incluindo todos os outros monômeros funcionais de ácido carboxílico não incluídos na definição de "monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático".

Preferivelmente, a composição contém pelo menos 50% em peso de monômeros funcionais de ácido carboxílico, com base no peso total da composição. O termo "monômero funcional de ácido carboxílico" inclui monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático e monômeros funcionais de ácido carboxílico não-cicloalifático. Mais preferivelmente, a composição contém pelo menos 80% em peso de monômeros funcionais de ácido carboxílico e ainda mais preferivelmente pelo menos 90% em peso de monômeros funcionais de ácido carboxílico. Se desejado, a composição pode conter substancialmente 100% de monômeros funcionais de ácido carboxílico.

O monômero funcional de ácido carboxílico preferivelmente tem um peso molecular médio de aproximadamente 100 a aproximadamente 3.000, mais preferivelmente de aproximadamente 150 a aproximadamente 2.000, e ainda mais preferivelmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.500. O tipo mais simples de monômero funcional de ácido carboxílico é ácido acrílico. Contudo, ácido acrílico não é desejável devido ao odor, toxicidade e baixo peso molecular. Portanto, composições de adesivo curável por irradiação preferidas são substancialmente livres de ácido acrílico.

Qualquer método para fazer monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático pode ser usado, incluindo os métodos recentemente desenvolvidos. Uma vez que a formação de monômeros funcionais de ácido carboxílico é agora bem conhecida e integralmente descrito em nossos pedidos de antecedentes correlatos, a formação de monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático preferidos será descrito. Aqueles versados na técnica facilmente poderão formar o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático desejado com base na presente descrição em combinação com os

mecanismos de reação conhecidos. Por exemplo, utilizando a reação conhecida entre o grupo funcional de hidroxila e um anidrido, um composto contendo um grupo funcional de hidroxila e um grupo funcional curável por irradiação
5 desejado pode ser reagido com um composto de anidrido para formar o monômero funcional de ácido carboxílico desejado. O grupo(s) cicloalifático exigido pode estar presente em qualquer um desses reagentes.

Preferivelmente, os monômeros de ácido carboxílico
10 cicloalifático são produzidos mediante reação de monômeros funcionais de hidroxila com anidridos cicloalifáticos. Exemplos de anidridos cicloalifáticos preferidos incluem, mas não são limitados a, anidrido hexahidroftálico e anidrido hexahidroftálico substituído.

15 O termo hexahidroftálico substituído é entendido como significando grupos que podem ser substitutos dos átomos de hidrogênio presentes no anel de hexano. Grupos preferidos são alquilas, tal como metila, etila, propila e butila. Um anidrido hexahidroftálico substituído preferido é anidrido
20 metilhexahidroftálico. Outros grupos adequados incluem haletos, tal como flúor, cloro, bromo e iodo. Embora não seja preferido, qualquer outro grupo pode ser utilizado como desejado, tal como aminas, alquenos, arilas, éteres, ésteres, cetonas, etc.

25 Se desejado, anéis de outros tamanhos podem ser utilizados, tais como anéis de 3, 4, 5 e 7 carbonos. Adicionalmente, mais do que um anel pode estar presente, tal como anidridos bicíclicos. Um exemplo de anidrido bicíclico comercial é anidrido náutico de metila. Um exemplo de um
30 anidrido bicíclico substituído é anidrido clorêndico. Embora estruturas de anel cicloalifáticas saturadas sejam geralmente preferidas, alguma insaturação residual pode permanecer no anel. Um exemplo de estrutura com insaturação persistente é anidrido tetraidroftálico.

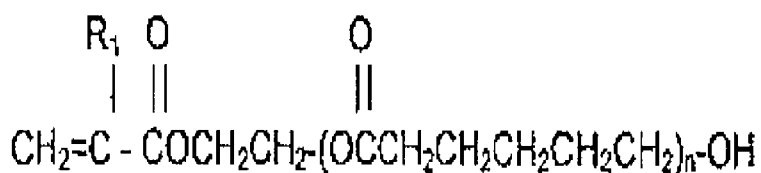
35 Embora não seja preferido, é possível utilizar um anel heterocíclico, tal como um ou mais dos carbonos no anel sendo

substituídos por enxofre, oxigênio ou nitrogênio.

Quando o grupo cicloalifático é provido por outros reagentes qualquer anidrido adequado pode ser utilizado incluindo, mas não limitado a: anidrido ftálico; anidrido maléico; anidrido trimelítico; anidrido adípico; anidrido azeláico, anidrido sebáceco; anidrido succínico; anidrido glutárico; anidrido malônico; anidrido pimélico; anidrido subérico; anidrido 2,2-dimetilsuccínico; anidrido 3,3-dimetilglutárico; anidrido 2,2-dimetilglutárico; anidrido dodecenilsuccínico; anidrido octenilsuccínico; anidrido HET; e semelhantes.

O composto contendo um grupo funcional de hidroxila e um grupo funcional curável por irradiação ("composto curável por irradiação, funcional de hidróxi") pode conter qualquer grupo funcional curável por irradiação desejado adequado para a aplicação desejada. O grupo funcional curável por irradiação compreende preferivelmente insaturação etilênica. Exemplos de insaturação etilênica adequada incluem acrilato, metacrilato, estireno, viniléter, viniléster, acrilamina N-substituída, vinilamida, ésteres de maleato ou ésteres de fumarato. Preferivelmente a insaturação etilênica é provida por um grupo acrilato ou metacrilato. Uso do termo "(met)acrilato" refere-se quer seja a acrilato ou metacrilato, ou misturas dos mesmos.

Exemplos de compostos curáveis por irradiação, funcionais de hidróxi adequados contendo grupos (met)acrilato incluem os seguintes, mas não são limitados a eles: 2-hidroxietyl (met)acrilato, 2-hidroxiopropil (met)acrilato; 2-hidroxiobutil (met)acrilato; 2-hidro 3-feniloxipropil (met)acrilato; 1,4-butanodiol mono(met)acrilato; 4-hidroxiciclohexil (met)acrilato; 1,6-hexanodiol mono(met)acrilato; neopentilglicol mono(met)acrilato; trimetilolpropano di(met)acrilato; trimetiloletano di(met)acrilato; pentaeritritol tri(met)acrilato; dipentaeritritol penta(met)acrilato; e (met)acrilatos hidróxi funcional representado pela seguinte fórmula,



5

em que R₁ é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila e n é um número inteiro 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 usados quer seja individualmente ou em mistura de dois ou mais dos mesmos. Dentre esses compostos de (met)acrilato, 2-hidroximetil (met)acrilato e 2-hidroxipropil (met)acrilato são especialmente preferidos. Exemplos de compostos curáveis por irradiação, hidróxi funcionais tendo grupos funcionais de éter vinílico incluem, por exemplo, 4-hidroxibutil vinil éter, e trietileno glicol monovinil éter.

Preferivelmente, o grupo funcional curável por irradiação é acrilato ou metacrilato, com acrilato sendo o mais preferido.

O meio éster formado a partir do produto de reação de 2-hidroxietil acrilato com anidrido succínico é monoaciloxietilsuccinato (MAES). O meio éster cicloalifático formado a partir da reação de 2-hidroxietil acrilato com anidrido hexahidroftálico é monoacriloxietil-hexahidroftalato (MAHP). O meio éster cicloalifático formado a partir da reação de 2-hidroxietilacrilato com anidrido metilhexahidroftálico é monoacriloxietil-metilhexahidroftalato (MAMHP). Esses são os monômeros funcionais de ácido carboxílico mais preferidos da presente invenção.

Se desejado, o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático também pode ser formado mediante reação de um composto funcional de ácido dicarboxílico adequado com um composto curável por irradiação, hidroxifuncional. Contudo,

35

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 de adesivo curável por
5 irradiação.

Monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático e oligômeros também podem ser formados mediante diversas combinações de polianidridos e/ou polióis, como desejado.

Aqueles versados na técnica facilmente poderão formular
10 a composição de adesivo curável por irradiação para prover uma viscosidade adequada para a aplicação desejada. Normalmente, a viscosidade da composição de adesivo curável por irradiação deve ser baixa, por exemplo de aproximadamente 3000 centipoise ou menos, na temperatura de aplicação, para
15 facilitar a aplicação ao substrato. Normalmente, a temperatura de aplicação é a temperatura ambiente (25°C). Contudo, temperaturas de aplicação superiores podem ser utilizadas quando desejado. O monômero funcional de ácido carboxílico, ou a viscosidade combinada de uma mistura de
20 múltiplos monômeros funcionais de ácido carboxílico tem preferivelmente uma baixa viscosidade, para evitar o uso de monômeros diluentes, para prover uma viscosidade que seja adequada para a aplicação do adesivo curável por irradiação a uma camada de material de embalagem flexível. Viscosidades
25 adequadas do monômero funcional de ácido carboxílico, ou a viscosidade combinada de uma mistura de múltiplos monômeros funcionais de ácido carboxílico, incluem de aproximadamente 50 a aproximadamente 10.000 centipoise na temperatura de aplicação, mais preferivelmente de aproximadamente 100 a
30 aproximadamente 5000 centipoise na temperatura de aplicação.

Quando o adesivo curável por irradiação é formulado para cura mediante exposição à luz visível, luz ultravioleta, ou semelhante, um ou mais fotoiniciadores e/ou fotossensibilizadores podem ser usados como iniciadores de
35 polimerização para aperfeiçoar a velocidade de cura. Exemplos de fotoiniciadores e fotossensibilizadores adequados incluem,

mas não são limitados a: 2,2'-(2,5-tiofenediil)bis(5-tert-butylbenzoxazol); 1-hidroxíciclohexil fenil cetona; 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; xantona; fluorenona; antraquinona; 3-metilacetofenona; 4-clorobenzofenona; 4,4'-
 5 dimetoxibenzofenona; 4,4'-diaminobenzofenona; cetona Michler; benzofenona; benzoína propil éter; benzoína etil éter; benzil dimetil cetil, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidróxi-2-metilpropano-
 1-ona; 2-hidróxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona; metilbenzoil formato tioxantona; dietiltioxantona; 2-isopropiltioxantona;
 10 2-clorotioxantona; 2-metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolinopropano-1-ona; e 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina óxido. 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.).

15 Preferivelmente, fotoiniciadores poliméricos ou multifuncionais são utilizados na composição de adesivo curável por irradiação. O uso de fotoiniciadores poliméricos ou multifuncionais reduz adicionalmente a possibilidade do fotoiniciador ou fragmentos do fotoiniciador migrarem.
 20 Exemplos de fotoiniciadores poliméricos e multifuncionais adequados incluem, mas não são limitados a, KIP 100, KIP 150 e Esacure ONE (Lamberti) comercialmente disponíveis.

Fotoiniciadores polimerizados contendo um grupo (met)acrilato além do quinhão fotossensível podem ser
 25 utilizados na composição curável por irradiação. O uso de fotoiniciadores polimerizáveis faz com que o fotoiniciador ou fragmentos do fotoiniciador sejam copolimerizados com o adesivo quando da cura reduzindo adicionalmente a possibilidade do fotoiniciador ou fragmento do fotoiniciador
 30 migrar.

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

Se a composição de adesivo curável por irradiação é

formulada para utilizar um sistema de cura de radical livre mediante exposição a um feixe de elétrons (EB), um fotoiniciador geralmente não é benéfico e, preferivelmente, a composição é isenta de fotoiniciadores. Contudo, em sistemas
5 cationicamente curados, um fotoiniciador é benéfico mesmo quando realiza uma cura EB. Com base na revelação aqui provida, aqueles versados na técnica de formulação de composição de adesivos curáveis por irradiação facilmente poderão formular um sistema de cura adequado para a aplicação
10 desejada, sem experimento indevido.

Os adesivos curáveis por irradiação também podem conter oligômeros curáveis por irradiação. A migração geralmente não é uma preocupação com os oligômeros devido ao seu peso molecular superior em relação ao peso molecular dos
15 monômeros. Oligômeros funcionais de (met)acrilato são preferidos. Esses incluem, mas não são limitados a etoxi(met)acrilatos, uretano(met)acrilatos, oligômeros de poliéster(met)acrilato, oligômeros acrílicos de (met)acrilato, e oligômeros (met)acrilados baseados em
20 copolímeros de anidrido maléico, tais como aqueles vendidos sob o nome comercial de Sarbox (Sartomer).

Embora seja preferível que a maioria dos monômeros usados nos adesivos curáveis por irradiação sejam monômeros funcionais de ácido carboxílico, pode ser desejável incluir
25 até aproximadamente 50% de outros monômeros de ácido não-carboxílico para reduzir a viscosidade, modificar as propriedades de fluxo e nivelação, e prover reticulação. Monômeros funcionais de ácido não-carboxílico preferidos são monômeros de (met)acrilato tendo de 1 a 6 grupos de
30 (met)acrilato. Exemplos adequados incluem, mas não são limitados a: acrilato de laural, acrilato de tridecil, acrilato de fenol etoxilado, diacrilato de tripropileno glicol, diacrilato de neofenilglicol propoxilado, triacrilato de trimetilol propano, triacrilato de propano de trimetilol
35 etoxilado, e triacrilato de glicerol propoxilado.

As composições de adesivo proporcionam resistência de

ligação aperfeiçoada e propriedades aperfeiçoadas de resistência à água quando adequadamente curadas em estruturas laminadas, de tal modo que os compostos de titanato orgânico descritos no pedido US 10/347.463, depositado em 21 de
5 janeiro de 2003, cuja revelação completa é incorporada aqui como referência, não são necessários. Contudo, os titanatos descritos na mesma podem ser utilizados se desejado.

O adesivo curável por irradiação também pode incluir aditivos tais como cargas, aditivos de fluxo, aditivos
10 antiespumantes, pigmentos, tinturas, ou materiais resinosos dispersos ou solubilizados na composição. A seleção e uso de tais aditivos são abrangidos pela prática da técnica.

Quando adequadamente curados, os monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático usados na presente invenção
15 mostraram prover a combinação inesperada de adesão suficiente às camadas de baixa energia de superfície, tais como películas protetoras de poliolefina, para evitar delaminação e substancialmente evitar a migração através das camadas na forma de monômero livre não-curado.

20 A invenção também provê um método de proporcionar um adesivo curado com um T_g desejado. Embora qualquer T_g desejado possa ser provido, uma faixa preferida de T_g é de 20 a 30°C. O T_g pode ser facilmente produzido sob medida finamente mediante ajuste da quantidade relativa de monômero
25 funcional de ácido carboxílico e monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático. Os resultados na Tabela 4 abaixo que demonstram claramente como a variação da relação de MAES:MAHP muda drasticamente o T_g ao longo da faixa de 20 a 30°C. Com base nesse ensinamento, aqueles versados na técnica
30 facilmente poderão selecionar um monômero funcional de ácido carboxílico desejado e um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático e ajustar as quantidades relativas para prover um T_g desejado. Preferivelmente, o T_g deve ser selecionado próximo à temperatura de operação do material
35 laminado. Como pode ser visto a partir da Figura 8, o T_g foi selecionado para estar aproximadamente na temperatura

ambiente, 22,4°C. Em aproximadamente 50°C um platô no módulo de armazenamento (G') pode ser visto que continua além de 100°C. Isso significa que o adesivo será muito estável através dessa faixa de temperaturas, de tal modo que o laminado será resistente ao desprendimento quando a embalagem laminada for utilizada em temperaturas elevadas.

A composição de adesivo curável por irradiação também pode ser usada para formar materiais laminados, aperfeiçoados, como descrito abaixo.

10 **Material de Embalagem Flexível Laminado**

A formação de materiais de embalagem flexível laminada é conhecido e, portanto, não será discutido aqui em detalhe. Os materiais de embalagem flexível laminada inovadores aqui descritos podem ser produzidos facilmente utilizando-se técnicas convencionais e substituindo os adesivos de laminação convencionais por adesivos de laminação curáveis por irradiação, descritos aqui. Métodos preferidos de aplicar adesivo curável por irradiação incluem o uso de métodos de revestimento de trama conhecidos tais como revestimento por intermédio de rolo de gravura, gravura em offset, etc. O adesivo pode ser aplicado e curado em linha com a impressão ou fora de linha em uma etapa de laminação separada quando desejado.

Ao utilizar camadas de energia de superfície inferior, tais como poliolefinas, preferivelmente a superfície da camada a ser ligada foi tratada para aperfeiçoar a adesão. Tratamento de superfície é conhecido e qualquer método de tratamento de superfície convencional pode ser usado como desejado para a aplicação específica. Exemplos de métodos de tratamento de superfície adequados incluem tratamentos corona, tratamentos químicos, plasma e tratamentos com chama. Preferivelmente, quando uma camada baseada em poliolefina é utilizada um tratamento corona ou tratamento com chama é primeiramente aplicado à superfície antes da ligação com um adesivo curável por irradiação.

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 por intermédio do adesivo curado por irradiação inovador 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 quando desejado. Exemplos de materiais adequados para a pelo menos uma segunda camada 22 e primeira camada 26 incluem, mas não são limitados a: papel, folha de alumínio, películas metalizadas, películas revestidas, películas impressas, películas co-extrusadas, películas de poliéster, películas baseadas em poliolefina, películas baseadas em poliolefina branca, películas baseadas em poliamida, películas de copolímero, e películas contendo diversas misturas de polímero. Preferivelmente, a primeira camada 26 é baseada em poliolefina.

O adesivo de laminação curável por irradiação descrito aqui pode ser usado para prover um material de embalagem flexível laminado aperfeiçoado no qual o problema de contaminação a partir de monômeros migrantes é substancialmente reduzido. Descobriu-se que monômeros de ácido carboxílico da composição de adesivo curável por irradiação migram através das camadas dos materiais de embalagem flexíveis, especialmente poliolefinas, em quantidades significativamente inferiores do que os monômeros usados nos adesivos curáveis por irradiação convencionais. Descobriu-se também que os monômeros de ácido carboxílico usados na presente invenção proporcionam adesão suficiente a muitos tipos de materiais de embalagem quando adequadamente curados para evitar delaminação do material de embalagem flexível laminado durante uso.

A composição de adesivo curável por irradiação descrita aqui pode ser aplicada e curada utilizando-se técnicas convencionais, tais como mediante luz ou UV a partir de

lâmpadas de mercúrio de pressão média diretamente através das camadas. Ao usar luz ultravioleta (UV) para curar a composição de adesivo curável por irradiação, um material polimérico deve ser selecionado o qual não impede ou
5 substancialmente inibe a cura do adesivo curável por irradiação mediante absorção ou proteção contra luz UV. Desse modo, pelo menos uma dentre a segunda camada 22 ou a primeira camada 26 é preferivelmente substancialmente clara quando cura por UV é desejada. Uma camada substancialmente clara 22
10 pode ser formada a partir de qualquer material adequado. Exemplos de materiais poliméricos substancialmente claros adequados incluem poliolefinas, poliésteres e poliestirenos. Preferivelmente, a camada 22 é formada de uma poliolefina.

Irradiação de feixes de elétrons (EB) é preferivelmente
15 usada para curar a composição de adesivo curável por irradiação uma vez que a composição é simplificada em que nenhum fotoiniciador é necessário. Adicionalmente, a camada 22 e a camada 26 não precisam ser substancialmente claras quando cura EB é utilizada.

20 Exemplos de poliolefinas adequadas para uso em uma camada preferida 26 e/ou quando poliolefina é usada na camada 22 incluem, mas não são limitados a, homopolímeros ou copolímeros de etileno, butileno, propileno, hexeno, octano, etc. Películas baseadas em poliolefina preferidas incluem
25 polipropileno e polietileno, tal como polietileno de alta densidade (HDPE) ou polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), poliisobutileno (PIB). Formas orientadas de polipropileno podem ser usadas quando desejado, tal como polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) ou polipropileno
30 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 aperfeiçoar as propriedades de barreira, manejo, aparência ou vedação. Essas modificações
35 são incluídas nas definições de "baseado em poliolefina" e "compreendendo poliolefina" para as camadas 22 ou 26.

Revestimentos comuns incluem cloreto de polivinilideno (PVDC), revestimentos baseados em acrílico, e diversos outros revestimentos de barreira e de vedação térmica. A poliolefina também pode receber uma camada fina 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 vinil acetato (EVA), e etileno e álcool vinílico (EVOH), etileno e ácido acrílico, etileno e acrilato de etila. Apesar do fato de que muitas dessas modificações são conhecidas para aperfeiçoar as propriedades de barreira das poliolefinas, um adesivo de laminação resistente à migração ainda é desejável para impedir o desprendimento de sabor e odor no produto embalado.

A Patente US 5.399.396 revela exemplos adicionais de camadas adequadas para uso no material de embalagem flexível laminado, que são incorporados aqui como referência. Outras camadas adequadas são descritas em Diane Twede e Ron Goddard, "Packaging Materials", 2ª Edição, Pira International, Surry, UK 1998.

Um outro exemplo de um material de embalagem flexível laminado é mostrado na Figura 2, o qual inclui uma camada clara 26 compreendendo uma poliolefina que foi impressa invertida 28 na sua superfície interna e então ligada a uma camada 22 utilizando a composição de adesivo curável por irradiação 24. Nesse tipo de embalagem, o material impresso seria legível na superfície interna da embalagem.

Como mostrado na Figura 3, um outro exemplo de material de embalagem flexível laminado inclui uma camada clara 22 que foi impressa de forma inversa 28 na sua superfície interna e então ligada a uma camada 26 utilizando a composição de adesivo curável por irradiação 24. Nesse tipo de embalagem, o material impresso seria legível no lado externo da embalagem.

Embora não seja mostrado nos desenhos, um exemplo adicional de um material de embalagem flexível laminado inclui uma camada clara ligada a uma camada de poliolefina branca tendo material impresso em uma sua superfície externa

ligada junto utilizando a composição de adesivo curável por irradiação. A impressão pode ser realizada utilizando qualquer método convencional, tal como técnicas eletrofotográficas e/ou de tinta conhecidas. Métodos
5 preferidos incluem o uso de uma prensa de impressão flexográfica ou de gravura para aplicar impressão em uma linha contínua.

A camada 22, camada 26 e camada de adesivo 24 podem ser construídas em qualquer espessura como desejado para a
10 aplicação específica. Por exemplo, a camada 22 é de normalmente 0,00254 mm a aproximadamente 0,127 mm de espessura, preferivelmente de aproximadamente 0,00762 mm a aproximadamente 0,0762 mm de espessura. A camada de adesivo 24 é normalmente de aproximadamente 0,000762 mm a
15 aproximadamente 0,0254 mm de espessura, preferivelmente de aproximadamente 0,00127 mm a aproximadamente 0,00508 mm de espessura. A camada 26 é normalmente de aproximadamente 0,00254 mm a aproximadamente 0,127 mm de espessura.

O material de embalagem flexível laminado pode ser
20 formado mediante uso de qualquer processo convencional. A Figura 4 ilustra um exemplo de um processo de laminação por irradiação para fazer um material de embalagem laminado flexível de 2 camadas, e um material de embalagem laminado flexível de 3 camadas. Qualquer número de camadas podem ser
25 ligadas juntas utilizando o adesivo curável por irradiação da presente invenção.

Uma primeira camada de material de embalagem flexível 101 é desenrolada. A primeira camada 101 pode ser alimentada a partir de um rolo ou diretamente a partir de uma prensa de
30 impressão usada para aplicar gráficos na embalagem. Um revestimento de adesivo 103 é aplicado à camada 101 utilizando o rolo 102 de aplicação de revestimento para formar a camada de revestimento de adesivo 104. Esse é um desenho simplificado. Muitos tipos diferentes de métodos de
35 revestimento por rolos podem ser utilizados incluindo métodos com até aproximadamente 6 rolos. O reservatório de adesivo

contendo o revestimento de adesivo 103 pode ser aberto ou fechado. Adesivo líquido pode ser bombeado a partir de um sistema de alimentação. O sistema de aplicação de adesivo incluindo o adesivo 103 e rolo(s) 102 pode estar na
5 temperatura ambiente, ou aquecido para facilitar a obtenção das propriedades de fluxo e peso de aplicação, desejadas.

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

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

Unidade geradora de feixe de elétrons ou unidade de lâmpada UV 114 aplica então elétrons acelerados ou irradiação
25 UV ao laminado 113 para curar pelo menos um dos revestimentos de adesivo 104 e/ou 110. Se UV for utilizada, a camada de materiais de embalagem flexível deve permitir transmissão pelo menos parcial de luz UV para curar o adesivo(s). Materiais opacos ou impressos podem ser usados com EB uma vez
30 que os elétrons acelerados podem penetrar através das camadas de materiais de embalagem opacos. O potencial de aceleração EB deve ser pelo menos alto o suficiente para penetrar nas camadas de materiais de embalagem para curar os adesivos. O equipamento deve ser protegido para impedir exposição do
35 trabalhador à luz UV ou raios-X secundários que são associados à geração de EB. Um rolo auxiliar opcional ou

depósito de feixes 116 pode ser esfriado para controlar o excesso de calor a partir do processo de cura.

Unidades geradoras de feixe de elétrons, comerciais, estão disponíveis através de vários fornecedores incluindo
5 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. Geralmente uma faixa de potenciais a partir de aproximadamente 60 a 250 KV é apropriada para a maioria das laminações de embalagem
10 flexível. Uma faixa de aproximadamente 70 a 170 KV é preferida. A energia total do feixe de elétrons (dose) aplicada ao material é medida em unidades de Mrads. Uma faixa de dosagens a partir de aproximadamente 0,5 a 6,0 Mrads é apropriada para curar os adesivos da presente invenção. Uma
15 faixa de dosagens 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 desbaste, corte, e/ou laminação. O laminado curado 117
20 pode ser re-enrolado para formar um rolo 119 para trama laminada de material de embalagem.

Preferivelmente, ambos os adesivos 104 e 110 são adesivos curáveis por irradiação de acordo com a presente invenção. Contudo, um dos adesivos pode ser não-curável por
25 irradiação se desejado. Em laminados de múltiplas camadas, pelo menos uma camada de adesivo deve compreender um adesivo curável por irradiação de acordo com a presente invenção. Adesivos curáveis por irradiação devem ser aplicados antes da unidade de cura 114. Adesivos não-curáveis por irradiação
30 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, manejo, e revestimento são tipicamente partes do processo.

A cura por EB ou UV imediata permite rápido
35 processamento em linha. Ao contrário, com outros tipos de adesivos de laminação, é difícil processar em linha uma vez

que o adesivo pode não estar adequadamente curado em um curto período de tempo.

O material de embalagem flexível laminado aperfeiçoado pode ser usado para conter bebidas, produtos farmacêuticos, dispositivos de uso médico, e dispositivos dentários, e produtos alimentícios. Exemplos preferidos são embalagem para porções de alimentos, misturas de alimentos secos, embalagem para carne, embalagem para queijo, e recipientes para bebida aromática. Também pode ser conveniente utilizar a embalagem flexível laminada aperfeiçoada para embalagem industrial que não seja de alimentos ou embalagem de consumidor. Embora sabor e/ou migração possa não ser uma preocupação para aplicações que não seja de alimentos, a ligação e resistência imediata à delaminação obtidas com esses adesivos de laminação curáveis por irradiação inovadores podem ser desejadas. Exemplos de aplicações que não são para alimentos industriais e de consumidor incluem embalagem de lenços úmidos e secos.

As embalagens podem ser formadas utilizando processo convencional. 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 seladas utilizando qualquer método convencional de vedação, tal como vedação térmica ou vedação a frio utilizando adesivos, quando desejado.

Rótulo Laminado e Recipiente de Poliolefina tendo Rótulo Laminado

Como mostrado na Figura 6, o rótulo laminado 1 inclui uma camada 2 de polímero protetora substancialmente clara ou translúcida, a qual é ligada a um estoque de face 6 utilizando a composição de adesivo curável por irradiação descrita aqui 4. Uma camada 8 de adesivo sensível à pressão opcional é mostrada na parte posterior do estoque de face 6 oposta à camada de polímero protetora 2. O rótulo laminado também pode incluir outras camadas como desejado e comumente

usado na técnica, tal como um revestimento de liberação 9. O revestimento de liberação 9 deve ser removido do rótulo 1 antes da aplicação. O estoque de face pode incluir material impresso formado por métodos conhecidos. A Figura 7 ilustra o
5 rótulo laminado 1 ligado a um recipiente de poliolefina 10 pelo adesivo sensível à pressão 8.

Descobriu-se que os monômeros curáveis por irradiação normalmente adsorvem no estoque de face 6 quando aplicados ao mesmo. O estoque de face 6 dificulta ou impede a cura dos
10 monômeros adsorvidos no mesmo e desse modo, os monômeros adsorvidos não são ligados no rótulo laminado formado. Com o tempo, esses monômeros não ligados podem migrar através da face de estoque 6 e adesivo sensível à pressão 8 para atingir o recipiente de poliolefina 10. Descobriu-se também que os
15 monômeros migram indesejavelmente através do recipiente de poliolefina 10 e contaminam o seu conteúdo. Os monômeros podem causar um odor e/ou gosto indesejável no conteúdo do recipiente.

A composição de adesivo curável por irradiação de acordo com a presente invenção é formulada a partir de monômeros de
20 ácido carboxílico cicloalifático, de baixo índice de migração. Descobriu-se que os monômeros de ácido carboxílico cicloalifático migram através dos recipientes de poliolefina em quantidades significativamente inferiores às dos monômeros
25 convencionalmente usados em rótulos laminados convencionais.

Descobriu-se também que os monômeros de ácido carboxílico cicloalifáticos usados na presente invenção proporcionam a combinação inesperada de prover adesão suficiente às camadas de energia de superfície inferior
30 quando adequadamente curadas, tal como películas protetoras de poliolefina, para evitar delaminação e eles substancialmente evitam migrar através das paredes do recipiente de poliolefina 10 quando na forma de monômero não curado livre. A camada polimérica protetora substancialmente
35 clara 2 pode ser formada de qualquer material polimérico adequado. Exemplos de materiais poliméricos adequados incluem

poliolefinas, poliésteres e poliestirenos. Preferivelmente, a camada polimérica protetora é formada de uma poliolefina. Exemplos de poliolefinas adequadas incluem, mas não são limitadas a, homopolímeros ou copolímeros de etileno, 5 butileno, propileno, hexeno, octeno, etc. Poliolefinas preferidas incluem polipropileno e polietileno, tal como polietileno de alta densidade (HDPE) ou polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), poliisobutileno (PIB). Polipropileno é especialmente preferido. Outras formas de 10 polipropileno podem ser usadas quando desejado, tal como polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) ou polipropileno orientado (OPP). Ao utilizar luz ultravioleta (UV) para curar a composição de adesivo curável por irradiação, um material polimérico deve ser selecionado o qual não impede ou 15 substancialmente inibe a cura do adesivo curável por irradiação mediante absorção ou proteção contra luz UV. Contudo, quando cura por feixe de elétrons é utilizada, o material polimérico selecionado pode ser substancialmente mais opaco do que quando é utilizada cura UV. A camada 20 polimérica protetora 2 é normalmente de 0,00508 mm a aproximadamente 0,0508 mm de espessura, preferivelmente de aproximadamente 0,01016 mm a aproximadamente 0,0381 mm.

Estoques de face são conhecidos na técnica de rótulos. O estoque de face normalmente contém material impresso na forma 25 de tinta e/ou a partir de técnicas eletrofotográficas. Qualquer estoque de face adequado pode ser utilizado na presente invenção. Embora papel kraft lixiviado seja o material de estoque de face mais frequentemente utilizado para rótulos, o estoque de face pode ser formado de materiais 30 poliméricos sintéticos tais como poliolefinas, poliésteres e polivinilcloretos, se desejado. O estoque de face também pode ser formado a partir de combinações de fibras sintéticas e fibras de plantas, nas formas trançadas ou não-trançadas. A presente invenção é especialmente útil para estoques de face 35 que sejam capazes de adsorver monômeros curáveis por irradiação, tais como materiais fibrosos formados a partir de

fibras sintéticas e/ou de plantas, ou películas poliméricas porosas. Estoques de face adequados são revelados nas Patentes US 5.284.688 e 5.830.571, que são incorporadas aqui como referência.

5 Quando o material impresso é formado no estoque de face, a camada polimérica protetora e composição de adesivo curável por irradiação podem ser aplicadas ao estoque de face utilizando técnicas conhecidas. Um método preferido inclui o uso de uma prensa de impressão flexográfica para imprimir o
10 estoque de face e aplicar o adesivo curável por irradiação em linha. A composição de adesivo curável por irradiação pode ser curada por intermédio de processos conhecidos, tal como luz UV a partir de lâmpadas de mercúrio de pressão média ou lâmpadas fluorescentes de baixa intensidade diretamente
15 através da camada polimérica protetora. Alternativamente, irradiação de feixe de elétrons pode ser usada para curar a composição de adesivo curável por irradiação. O rótulo laminado pode ser formado utilizando métodos de cura UV descritos nas Patentes US 5.262.216 e 5.284.688, se desejado.

20 Adesivos sensíveis à pressão são agora conhecidos na técnica de rótulos. Qualquer adesivo sensível à pressão adequado pode ser usado no rótulo laminado de acordo com a presente invenção. As Patentes US 5.202.361; 5.262.216; 5.284.688; 5.385.772; e 5.874.143, revelam exemplos de
25 adesivos sensíveis à pressão adequados que podem ser utilizados no rótulo laminado, os quais são incorporados aqui como referência. O adesivo sensível à pressão pode ser aplicado ao rótulo laminado utilizando técnicas conhecidas, tal como mostrado na Patente US 5.861.201, cuja revelação
30 completa é incorporada aqui como referência.

Exemplos de recipientes de poliolefina adequados incluem, mas não são limitados a, recipientes de bebida ou água, recipientes farmacêuticos, e recipientes para alimentos. Bolsas intravenosas, envoltórios de poliolefina, e
35 garrafas também são exemplos de recipientes de poliolefina adequados. O recipiente de poliolefina pode ser formado de

qualquer um dos materiais de poliolefina aqui descritos.

Caixas de Papelão Dobráveis Laminadas

Caixas de papelão, dobráveis, laminadas são conhecidas. As caixas de papelão se baseiam tipicamente em materiais de papelão. As caixas de papelão são usadas comumente para 5 embalar uma variedade de produtos que não são alimentos, que são para alimentos, farmacêuticos, de consumidor e industriais. A caixa de papelão dobrável pode ser a embalagem principal para o produto ou pode incluir diversas embalagens secundárias tais como recipientes de plástico ou vidro, 10 sacos, etc. Diversos tipos de películas de polímero podem ser laminados para as caixas de papelão. Esses podem incluir essencialmente todas as películas discutidas na discussão sobre embalagem flexível acima. Folhas metálicas tais como 15 folhas de alumínio também podem ser laminadas em caixas de papelão. A camada laminada pode estar na superfície interna ou na superfície externa da caixa de papelão. Em alguns casos múltiplas camadas laminadas podem ser usadas. A finalidade mais comum da camada laminada é a de melhorar a aparência ou 20 aperfeiçoar as propriedades de barreira da caixa de papelão. A camada também pode prover outras propriedades funcionais tais como permitir vedação térmica ou para aperfeiçoar a resistência mecânica. Exemplos incluem laminação de película de caixas de papelão de detergente em pó para prover 25 resistência à umidade e laminação de película metalizada para prover aparência aperfeiçoada para embalar licor, cosméticos, etc. Na maioria dos casos a caixa de papelão também é impressa com os gráficos desejados. Se a camada laminada estiver no lado externo da caixa de papelão a impressão pode 30 ser no topo do laminado. Películas que são substancialmente claras podem ser impressas na superfície interior antes de serem laminadas na caixa de papelão. Isso resulta em aparência aperfeiçoada assim como proteção dos gráficos impressos. O processo de laminação pode ser em linha ou com a 35 impressão, ou pode ocorrer em um processo separado antes ou após a impressão. Caixas de papelão são geralmente impressas

em um processo de alimentação de folha ou trama. A laminação pode ser aplicada a uma trama ou folha; contudo, a laminação de uma trama é geralmente preferida.

Muitos métodos são usados para aderir a camada laminada à caixa de papelão, incluindo laminação por extrusão e com adesivo. As vantagens dos adesivos curáveis por irradiação discutidos acima também se aplicam às aplicações de caixa de papelão dobrável. Especificamente, as características de ligação instantânea permitem processamento imediato, tal como impressão em linha, corte de matriz, colagem, etc. Adesivos curáveis por irradiação também proporcionam economia de energia em comparação com a energia necessária para operar o secador térmico utilizado com adesivos convencionais à base de água ou solvente. Equipamento UV e EB também é muito menor do que os aparelhos de secagem térmica grandes freqüentemente utilizados para laminar materiais de caixa de papelão dobrável. Isso aperfeiçoa a capacidade de integrar impressão ou processamento em linha da caixa de papelão.

As vantagens de utilizar adesivos curáveis por irradiação contendo monômeros funcionais de ácidos carboxílicos cicloalifático da presente invenção incluem desempenho de ligação aperfeiçoado, resistência ao produto, baixo desprendimento de odor, e baixa migração.

Como discutido acima, quando adesivos UV são usados para laminar a caixa de papelão, a camada laminada deve ser substancialmente clara para permitir a penetração de luz UV. Adesivos EB podem ser curados através de camadas laminadas claras ou camadas opacas que incluem películas impressas, preenchidas, e metalizadas.

Outras Aplicações de Laminação de Adesivo

Embora as aplicações principais para adesivos de laminação, curáveis por irradiação, contendo monômeros funcionais de ácido carboxílico cicloalifático, sejam como esperado para embalagem e rótulos como discutido acima, acredita-se que essas composições de adesivo também serão úteis em uma ampla variedade de outras aplicações de ligação

e laminação devido às suas propriedades superiores. Essas outras aplicações incluem, mas não são limitadas a: 1) cartões laminados para identificação, cartões de associação, e usos promocionais, 2) meios de armazenamento de dados
5 óticos e magnéticos laminados, 3) aplicações de mostrador gráfico e eletrônico laminado, 4) materiais decorativos laminados para construção de mobília, e 5) materiais estruturais e decorativos laminados para aplicações de construção.

10 **Exemplos**

A invenção será descrita agora adicionalmente com referência aos seguintes exemplos não limitadores e exemplos comparativos. A migração dos monômeros funcionais de ácido carboxílico da composição de adesivo, curável por irradiação
15 foi testada utilizando os padrões da indústria alimentícia e os resultados são providos em nossas Patentes US anteriores 6.720.050 e 6.472.056. Esses resultados de teste demonstram claramente que os monômeros funcionais de ácido carboxílico migram através de camadas de um material de embalagem
20 flexível laminado até uma magnitude significativamente menor do que os monômeros utilizados nos adesivos curáveis por irradiação, convencionais. Dessa forma, a composição de adesivo curável por irradiação aperfeiçoada é capaz de prover uma camada de adesivo que substancialmente reduz o risco dos
25 monômeros não curados migrarem através das camadas de embalagem flexível e contaminar o conteúdo de um produto embalado com monômero não-curado.

Os resultados de teste a seguir demonstram que os adesivos curáveis por irradiação, atuais, contendo monômeros
30 funcionais de ácidos carboxílicos cicloalifático exibem irritação da pele reduzida, e quando adequadamente curados eles exibem adesão e resistência à delaminação inesperadamente aperfeiçoadas, especialmente quando líquidos estão presentes, assim como migração significativamente
35 reduzida.

Exemplo 1

MAHP foi revestido por rolo em uma taxa de aproximadamente 6,35 Kg/m² sobre uma trama de película de embalagem de baixa densidade linear (LLDPE) de 0,0508 mm de espessura. Uma segunda trama de película de embalagem de poliéster (PET) de 0,48 mil (nome comercial DuPont, Melinex 813) foi estreitada para a camada líquida de MAHP. A trama em movimento foi irradiada através da película de poliéster com um feixe de elétrons produzido por um acelerador comercial operando em 110 kV com uma dose aplicada de aproximadamente 3,0 Mrads. O MAHP foi imediatamente polimerizado para ligar o poliéster e a camada LLDPE. A resistência de ligação da estrutura laminada resultante foi testada por intermédio de um método de desprendimento-T. O teste resultou em rasgadura imediata da película PET em uma resistência máxima de 117 g/cm. O teste foi repetido após encharcamento do laminado durante a noite entre as camadas de toalhas de papel saturadas com água. Rasgadura imediata da película foi outra vez conseguida com a resistência máxima de 193 g/cm.

Exemplo 2

O método do Exemplo 1 foi repetido utilizando folha de alumínio de 0,0254 mm de espessura em vez da película LLDPE. O teste de desprendimento-T resultou na rasgadura da película PET em uma resistência máxima de 128 g/cm. O teste foi repetido após imersão do laminado por 4 horas em água. A resistência média ao desprendimento foi de 84 g/cm com uma resistência máxima de 128 g/cm.

Exemplo 3

O método do Exemplo 1 foi repetido utilizando uma película de polipropileno orientada (oPP) de 0,0178 mm de espessura (nome comercial Mobil SPW) em vez da película PET. O laminado proporcionou rasgadura imediata da oPP ao se tentar deslaminar as duas películas.

Exemplo 4

Os métodos e materiais a partir dos Exemplos 1, 2 e 3 foram repetidos exceto que MAMHP foi utilizado em vez da MAHP para ligar as películas. Os resultados são mostrados na

Tabela 1 abaixo. Foi surpreendente e inesperado verificar que a resistência de ligação do PET laminado aumentou efetivamente sob condições úmidas.

Tabela 1

Laminado	PET/LLDPE	PET/Folha de alumínio	oPP/LLDPE
Ligação Média a Seco (g/cm)	89	63	Rasgadura
Ligação Máxima a Seco	107	89	Não-testado
Ligação Média a Úmido	Rasgadura	Rasgadura	Não-testado
Ligação Máxima a Úmido	213	141	Não-testado

5

Exemplo 5

Um adesivo de laminação curável por EB, formulado, foi preparado e testado de acordo com o método descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Componente de Fórmula (percentagem em peso)	
MAHP	59,8
MAES	30,0
Oligômero de Acrilato de Uretano (Sartomer CN973)	8,5
Dietilenoglicol monoetiléter acrilato (Sartomer SR256)	1,5
Fluorosurfactante (Ciba, Lodyne s107b)	0,2
Resistência ao Desprendimento do Laminado (g/cm)	
Desprendimento a Seco de PET/LLDPE	Rasgadura, pico 175
Resistência a Úmido de PET/LDPE	Rasgadura, pico 121

Desprendimento a Seco/Folha de Alumínio	Rasgadura, pico 159
Desprendimento a Úmido de PET/Folha de Alumínio	média 75, pico 117

Exemplo 6

O adesivo do Exemplo 5 foi utilizado para laminar oPP de 0,0178 mm a LLDPE de 2,0 utilizando o método descrito no Exemplo 1. A estrutura laminada resultante foi colocada em uma célula de extração de lado único. O lado oPP do laminado foi extraído por 10 dias a 40°C com 10 mililitros de etanol a 95% para cada centímetro quadrado de área de superfície do laminado. Análise da solução de etanol resultante mostrou uma concentração MAHP inferior a 25 ppb.

10 **Exemplo 7**

Formulações de adesivo de laminação curável por UV foram preparadas utilizando um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático (MAHP) como mostrado na Tabela 3. Para comparação, os adesivos foram aplicados lado a lado com um adesivo baseado em um monômero funcional de ácido carboxílico alifático linear (MAES). Os adesivos foram aplicados com um provador manual flexográfico de 360 linhas/2,54 cm. Uma película oPP de 0,019 mm foi utilizada (Mobil LBW). Laminações em papelão revestido com argila também foram testadas. Os laminados foram curados com uma lâmpada de arco voltaico de mercúrio de média pressão de 300 W/min, montada em um transportador de velocidade variável. Os resultados são mostrados na Tabela 3. Os resultados mostram ligação aperfeiçoada utilizando-se as formulações contendo o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático.

Tabela 3

	A	B	C	D	E	Controle
MAHP (%)	97	56,9	82	87	47	
Fotoiniciador (Darocur 2959)	3	3	3	3	3	
Benzil dimetil cetal						2
MAES		40			50	97,9
FC4430		0,1				
Acrilato de nonilfenol etoxilado (Sartomer SR504)			15			
Dietileno glicol monometil éter acrilato (Sartomer SR256)				10		
Silicone acrilado						0,05
Clareador Ótico						0,05
Resistência ao desprendimento vs. controle (g/cm)						
oPP/oPP (30 m/min)	147/ 54	102/ 26	75/56	65/45	72/52	
oPP/oPP (60 m/min)	130/ 33	44/31	51/40	45/31	50/20	
oPP/caixa de	143	161t/	121	159/	259	

papelão	cs/	121	cs/	114	cs/	
(30 m/min) com ras-			140		185	
forro de fita ga-						
dura						
oPP/papelão	131	295t/	110	124/	309	
(60 m/min) com cs/		126	cs/	113	cs/	
forro de fita	151		147		126	

t = rasgadura de película

cs = separação de argila

Exemplo 8:

Foi preparada uma série de adesivos de laminação curáveis por feixe de elétrons. Os adesivos proporcionaram excelentes ligações de película a uma variedade de substratos de embalagem flexível. A resistência máxima à rasgadura foi relacionada às propriedades mecânicas dinâmicas dos adesivos curados. Combinações de adesivo e substrato foram identificadas, as quais produziram excelente resistência à água e ao produto alimentício.

Experimental: Propriedades mecânicas dinâmicas (DMA) dos adesivos foram determinadas utilizando amostras de adesivo erigado com 1,3% de fotoiniciador (Lucirin TPO). As amostras foram curadas por UV isotermicamente em temperatura ambiente com uma frequência constante de 5 Hz utilizando um reômetro Stresstech HR da Reologica Instruments equipado com uma janela de quartzo e fonte de luz UV. As amostras curadas foram então transferidas para um Stresstech DMA da Reologica Instruments e caracterizadas como uma função da temperatura a partir de 120 a -10°C.

Os seguintes substratos foram utilizados para laminação por EB:

- Polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) - Pliant Max 200-1,50 microns
- Poliéster submetido ao tratamento corona (PET) - DuPont LBT, 12 microns
- Poliéster tratado com produto químico - DuPont Melinex 813, 12 microns

- Polipropileno orientado (oPP) - Exxon Mobil LBW, 19 microns

- Polipropileno metalizado - Exxon Monil MET, 18 microns
- Folha de alumínio, 25 microns

5 Os adesivos foram aplicados a uma trama de base em temperatura ambiente com um dispositivo de revestimento de gravura offset. O peso aplicado dos adesivos foi de $2,1 \pm 0,3$ g/m². A trama superior foi estreitada ao adesivo único seguido por cura mediante EB a 3,0 Mrads em 110 kV utilizando
10 uma Unidade de Eletrocura Energy Sciences. O oPP metalizado foi submetido ao tratamento corona na superfície metalizada em linha antes da aplicação de adesivo. Todas as outras películas foram pré-tratadas pelo fabricante e usadas sem tratamento adicional.

15 Propriedades de ligação de destruição de película foram confirmadas mediante teste manual imediatamente após cura por EB. As resistências de ligação foram medidas utilizando seções largas de 25,4 milímetros de laminados na direção da máquina utilizando um aparelho de Teste de Tração ATS em uma
20 configuração de 90 graus (desprendimento-T) em 254 mm por minuto. As resistências de ligação a úmido foram medidas mediante encharcamento de tiros de 2,54 mm de largura entre camadas saturadas com água de toalhas de papel durante a noite em temperatura ambiente. As resistências de ligação
25 foram medidas imediatamente mediante remoção das tiras a partir das toalhas de papel saturadas.

A resistência ao produto alimentício foi determinada mediante formação dos laminados baseados em LLDPE em bolsas vedadas a calor contendo os materiais de teste. Delight™ foi
30 utilizado para testar a resistência aos alimentos aquosos ácidos. Uma solução de xarope de milho a 50% em água foi utilizada para testar a resistência aos alimentos aquosos doces. Óleo de milho foi utilizado para testar a resistência de alimentos gordurosos. As bolsas foram inspecionadas após
35 duas semanas em temperatura ambiente e sob condições refrigeradas. Seções das bolsas foram então cortadas em tiras

de 2,54 mm de largura para teste de desprendimento do laminado como descrito acima.

Propriedades de Adesivo: Uma série de quatro adesivos curados por EB foi utilizada nesse estudo. As composições dos adesivos foram variadas para incluir uma faixa de propriedades mecânicas hidrofóbicas e dinâmicas (DMA) (Tabela 4). Embora esses adesivos fossem projetados para cura mediante EB, foi desejável utilizar métodos de cura por UV para caracterizar as propriedades DMA. Os adesivos foram curados entre as placas do reômetro enquanto monitorando a viscosidade.

Tabela 4. Propriedades de Adesivo Curável por EB

	F	G	H	I
MAES	75	65	55	45
MAHP	25	35	45	55
Viscosidade (cps @ 25°C)	355	473	593	852
Hidrofobicidade Relativa	1	2	3	4
Tg Curado (°C)	21,5	22,4	27,6	29,2

Após cura por UV, as propriedades mecânicas dinâmicas (DMA) dos adesivos foram caracterizadas como uma função da temperatura. Um gráfico de DMA representativo para o adesivo G curado é mostrado na Figura 8. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos adesivos curados pode ser determinada a partir da relação (tangente delta) da perda (G'')/módulo de armazenamento (G'). A curva tangente dela para todos os quatro adesivos é mostrada na Figura 9. Os valores de pico (T_g) retirados dos dados são mostrados na Tabela 4.

Propriedades de Ligação: Resistências de ligação sob condições a seco e a úmido são mostradas nas Figuras 10A a 10E para as diversas combinações de substrato. Todos os substratos com todas as quatro combinações de adesivo proporcionaram ligações de destruição de película quando testadas sob condições a seco, o que significa que a ligação de adesivo era mais forte do que as películas. Reportou-se

que é geralmente desejável ter temperaturas de transição do vidro do adesivo próximas à temperatura de uso do adesivo para maximizar a resistência de ligação. Os presentes exemplos tendo T_g em uma faixa de aproximadamente 20 a 5 aproximadamente 30°C demonstraram que a resistência de ligação é maximizada quando o T_g está próximo da faixa de operação. Contudo, esses exemplos também mostram surpreendentemente resistência de ligação aumentada bem além da temperatura T_g como descrito acima em referência ao módulo 10 de platô mostrado na Figura 8.

A resistência de ligação máxima que foi alcançada na destruição da película pareceu ser dependente do adesivo que foi usado. A relação entre a resistência de ligação máxima e o T_g foi diferente para as diferentes combinações de 15 película. O PET/LLDPE quimicamente tratado (Figura 10B) tinha resistências máximas de ligação com adesivos T_g intermediários. A resistência de ligação de oPP/LLDPE em rasgadura da película (Figura 10D) diminuiu à medida que o T_g do adesivo aumentou. Os laminados oPP/oPP metalizados 20 pareceram ter as ligações mais fortes em ambos os adesivos com T_g mais baixo e com T_g mais alto. Também houve um contraste inesperado na resistência de ligação a seco máxima das películas PET tratadas com produtos não-químicos e quimicamente tratadas laminadas ao LLDPE (comparar com as 25 resistências de ligação a seco nas Figuras 10B e 10C).

Após encharcamento em água, os laminados puderam ser desprendidos sem rasgadura das películas. Em muitos casos, resistências de ligação, aceitáveis, superiores a 59 g/cm permaneceram após encharcamento com água. As resistências de 30 ligação a úmido aumentaram para a série de adesivos com conteúdo de monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático (MAHP) crescente. Houve um grande contraste na resistência de ligação a úmido de PET tratado quimicamente e tratado de forma não-química (comparar com as resistências de 35 ligação a úmido nas Figuras 10B e 10C).

Resistência ao Produto Alimentício: As bolsas de teste

foram inspecionadas em relação à delaminação mediante envelhecimento. A única bolsa de teste a mostrar qualquer sinal de delaminação (formação de túnel) foi o laminado PET/G/LLDPE submetido ao tratamento corona com a substância de teste doce aquosa envelhecida em temperatura ambiente. Nenhuma delaminação foi observada em qualquer dos outros laminados.

As resistências de ligação das bolsas envelhecidas em temperatura ambiente são mostradas nas Figuras 11A a 11C. Todas as bolsas exibiram rasgadura de película mediante testes de desprendimento, o que demonstram que o adesivo era mais forte do que as películas. Essa foi uma combinação de rasgaduras retas e lascadas. Os resultados mostrados são valores médios de desprendimento antes de começar a rasgadura lascada. No caso das rasgaduras retas, o valor máximo em rasgadura foi gravado.

Os resultados mostram excelente resistência ao produto alimentício com muitos dos laminados mantendo mais do que 157 g/cm. Não há relação evidente entre o adesivo que foi usado e a resistência ao produto alimentício. A tendência mais óbvia foi a diferença entre os laminados PET tratados com produto químico e tratados com corona (comparar as Figuras 11A e 11B). As bolsas com materiais de teste doces e ácidos aquosos mostraram resistências de ligação substancialmente superiores com o PET quimicamente tratado. Isso é compatível com os testes de encharcamento com água, reportados acima, e mostrados nas Figuras 10B e 10C. A magnitude das resistências de ligação com PET submetido ao tratamento corona foi maior para os testes de bolsa em comparação com os testes de encharcamento com água (comparar as Figuras 10C e 10B). Acredita-se que isso ocorra, sem limitação, devido às propriedades de barreira de água da película LLDPE. A diferença em resistências de ligação entre o PET tratado quimicamente e submetido ao tratamento corona foi relativamente pequena quando material de teste gorduroso foi utilizado. Os resultados mostram que esses adesivos

surpreendentemente são adequados para embalagem de PET laminado sem utilizar película quimicamente tratada.

Nesse exemplo, combinações de adesivo/substrato foram identificadas as quais proporcionaram excelentes propriedades
 5 de ligação sob condições a seco e a úmido e também mediante teste com diferentes tipos de produtos alimentícios. Esse exemplo mostra claramente as vantagens de utilizar composições de adesivo de laminação curáveis por irradiação contendo monômeros funcionais de ácido carboxílico
 10 cicloalifático para ligar uma ampla variedade de materiais de embalagem.

Exemplo 9 e Exemplo Comparativo:

Composições de adesivo de laminação curável por EB foram preparadas para comparar o desempenho de um monômero
 15 funcional de ácido carboxílico cicloalifático (HEA/meio éster de anidrido hexahidroftálico, MAHP) com o monômero aromático correspondente (HEA/meio éster de anidrido ftálico, MAEP):

Fórmula J: MAES a 45%, MAHP a 45%, Acrilato de Laurel a
 10%

20 Fórmula J: MAES a 45%, MAHP a 45%, Acrilato de Laurel a 10%

Os adesivos foram aplicados a um substrato de folha de alumínio e cobertos com uma película PET impressa. Os adesivos foram curados por EB em 3,0 Mrads mediante
 25 irradiação através da película PET. A resistência ao desprendimento dos laminados, testados, secos, e após 1 hora com encharcamento com água é mostrada na Tabela 5. Os resultados mostram claramente um drástico aperfeiçoamento em desempenho do monômero cicloalifático em comparação com o
 30 monômero aromático correspondente.

Fórmula	Tinta de Ligação a Seco (g/cm)	Não-tinta de Ligação a Seco (g/cm)	Tinta de Ligação a Úmido (g/cm)	Não-tinta de Ligação a Úmido (g/cm)
J	166 (rasgadura da película)	Rasgadura de Película Reta	43	22
K	91	75	7,5	4,7

Embora a invenção reivindicada tenha sido descrita em detalhe e com referência às suas modalidades específicas, será evidente àqueles de conhecimento comum na técnica que diversas alterações e modificações podem ser feitas na invenção reivindicada sem se afastar do espírito e escopo da mesma.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de adesivo de laminação curável por irradiação, caracterizada por compreender pelo menos 10% em peso de pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático e 10 a 90% de um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico não cicloalifático, curável por irradiação, com base no peso total da composição.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático compreende o meio éster de 2-hidroxietil acrilato e anidrido hexahidroftálico.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático compreende o meio éster de 2-hidroxietil acrilato e anidrido hexahidroftálicosubstituído.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o anidrido hexahidroftálicosubstituído compreende um anidrido alquilhexahidroftálico.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o anidrido alquilhexahidroftálico compreende anidrido metilhexahidroftálico.

6. Composição de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico não cicloalifático compreende o meio éster de 2- hidroxietilacrilato e anidrido succínico.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais monômeros funcionais de ácido carboxílico, curáveis por irradiação.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente em uma quantidade a partir de aproximadamente 20 a aproximadamente 80% em peso da composição total.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático está presente em uma quantidade a partir de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% em peso da composição total.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% em peso de pelo menos um fotoiniciador

11. Composição de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que pelo menos um fotoiniciador é um composto polimérico ou um composto polimerizável.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda pelo menos um aditivo de fluxo, aditivo antiespumante, oligômero de (met)acrilato, monômero de (met)acrilato funcional de ácido não-carboxílico, carga, pigmento, tintura, composto de titanato, ou um material resinoso.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático é um monômero de (met)acrilato funcional de ácido carboxílico cicloalifático.

14. Material laminado, compreendendo pelo menos duas camadas ligadas juntas por intermédio de pelo menos uma camada de adesivo de laminação curado por irradiação, caracterizado pelo fato de que o adesivo de laminação curado por irradiação é formado a partir da composição de adesivo de laminação curável por irradiação como definida na reivindicação 1 ou

reivindicação 2.

15. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende um material de embalagem flexível.

16. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende um rótulo.

17. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende uma caixa de papelão dobrável.

18. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende um cartão.

19. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o adesivo foi curado mediante irradiação de feixe de elétrons através de pelo menos uma das camadas do laminado.

20. Material laminado de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o feixe de elétrons tem um potencial de aproximadamente 70 a 300 kV e uma dose absorvida de aproximadamente 1,0 a 6,0 Mrads na camada de adesivo.

21. Material laminado de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o feixe de elétrons tem um potencial de aproximadamente 90 a 170 kV e uma dose absorvida de aproximadamente 2,0 a 5,0 Mrads na camada de adesivo.

22. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada do laminado é substancialmente transparente à luz UV e o adesivo é curado mediante irradiação UV através da camada UV substancialmente transparente.

23. Material laminado de acordo com a reivindicação 22, caracterizado

pelo fato de que a fonte de irradiação UV é uma lâmpada eletricamente acionada contendo mercúrio.

24. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende três camadas adesivamente ligadas juntas por duas camadas de adesivo, com pelo menos uma camada de adesivo compreendendo os ditos adesivos de laminação curados por irradiação.

25. Material laminado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material laminado compreende quatro camadas ligadas juntas adesivamente por três camadas de adesivo, com pelo menos uma camada de adesivo compreendendo o adesivo de laminação curado por irradiação.

26. Processo para formar um material laminado, caracterizado pelo fato de que compreende:

aplicar uma composição de adesivo de laminação curável por irradiação como definida nas reivindicações 1 ou 2 a pelo menos uma primeira camada;

prensar pelo menos uma segunda camada em contato com a composição curável por irradiação desse modo formando uma estrutura laminada; e

aplicar irradiação a estrutura laminada para curar a composição curável por irradiação e ligar as camadas de laminado.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o processo é conduzido para prover o material de embalagem flexível.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o processo é conduzido para prover um rótulo laminado.

29. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato

de que o processo é conduzido para prover uma caixa de papelão dobrável laminada.

30. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o processo é conduzido para prover um cartão laminado.

31. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a irradiação de feixe de elétrons é utilizada para curar a composição curável por irradiação.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que o feixe de elétrons tem um potencial de aproximadamente 70 a 300 kV e uma dose absorvida de aproximadamente 1,0 a 6,0 Mrads na camada de adesivo.

33. Processo de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de que o feixe de elétrons tem um potencial de aproximadamente 90 a 170 kV e uma dose absorvida de aproximadamente 2,0 a 5,0 Mrads na camada de adesivo.

34. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o pelo menos uma camada do laminado é substancialmente transparente à luz UV e o adesivo é curado mediante irradiação UV através da camada UV substancialmente transparente.

35. Processo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de que a fonte de irradiação UV é uma lâmpada eletricamente acionada contendo mercúrio.

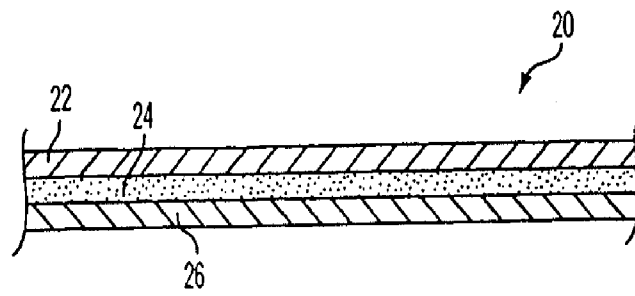


FIG. 1

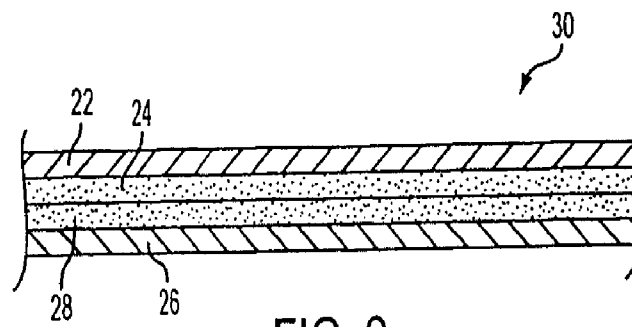


FIG. 2

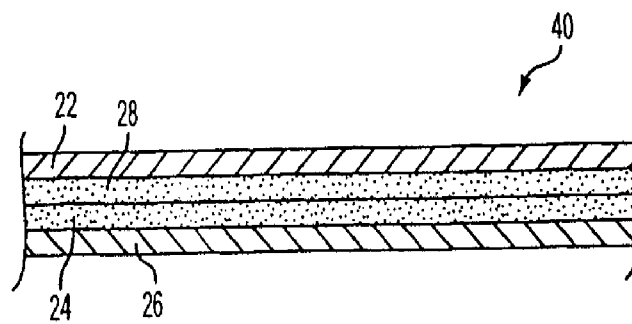


FIG. 3

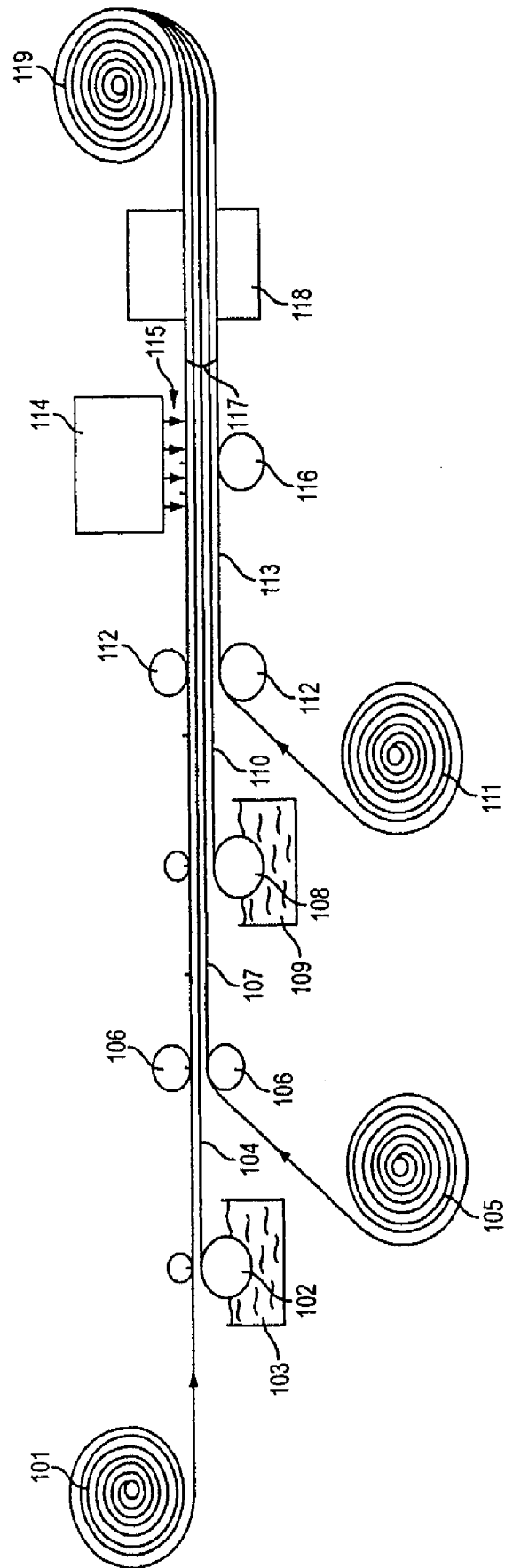


FIG. 4

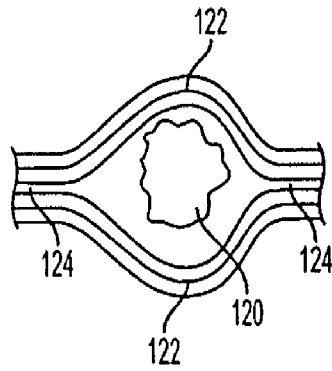


FIG. 5

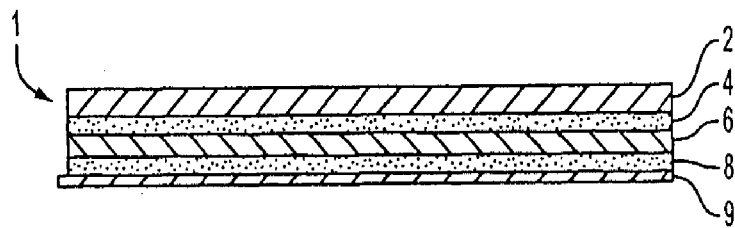


FIG. 6

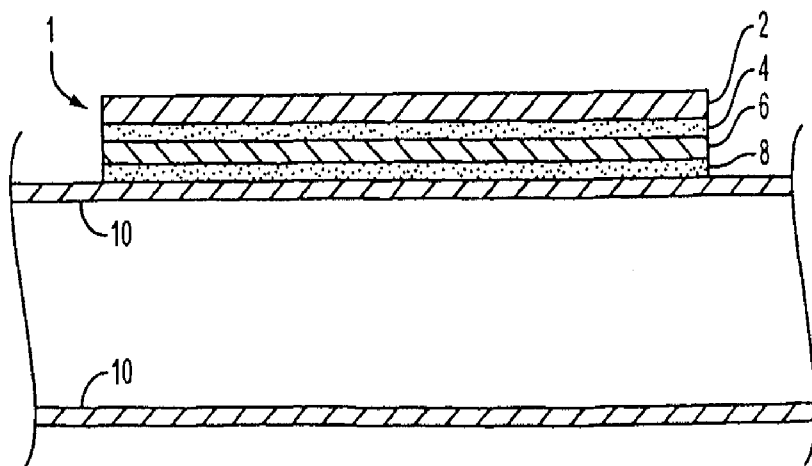


FIG. 7

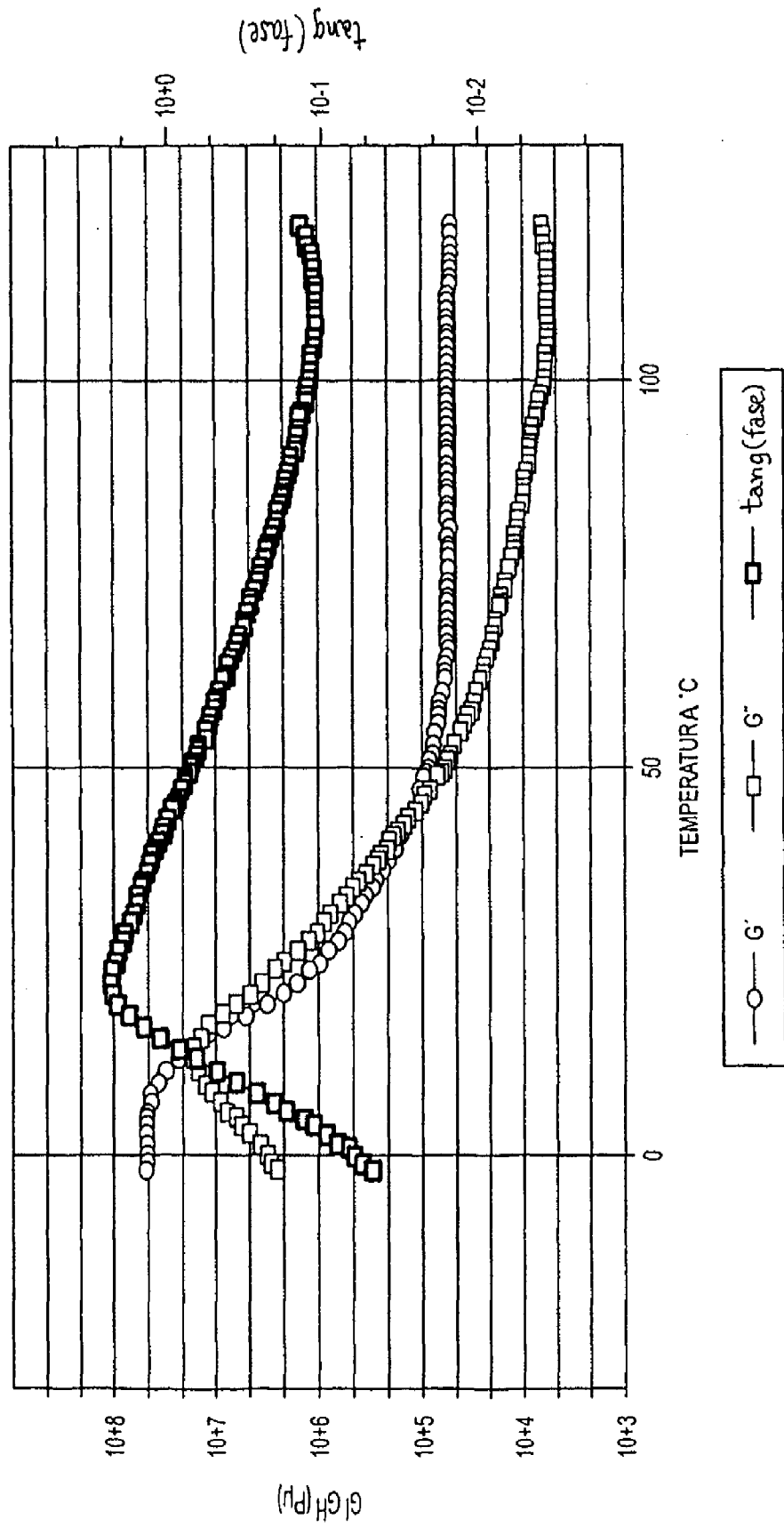
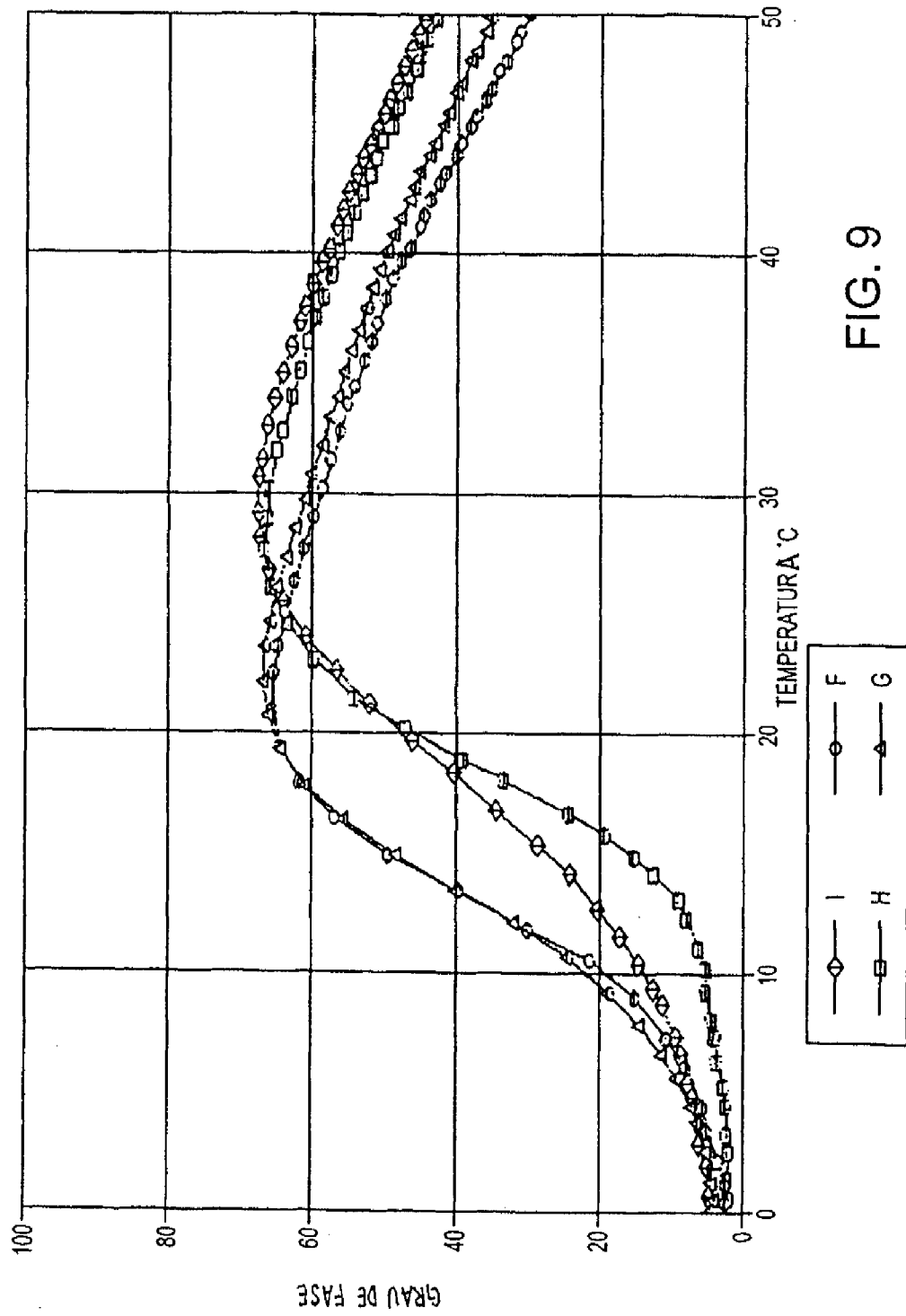


FIG. 8



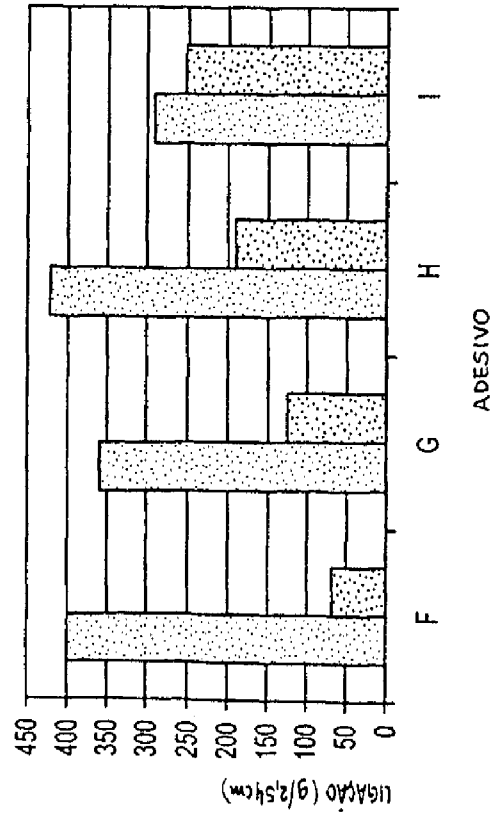


FIG. 10A

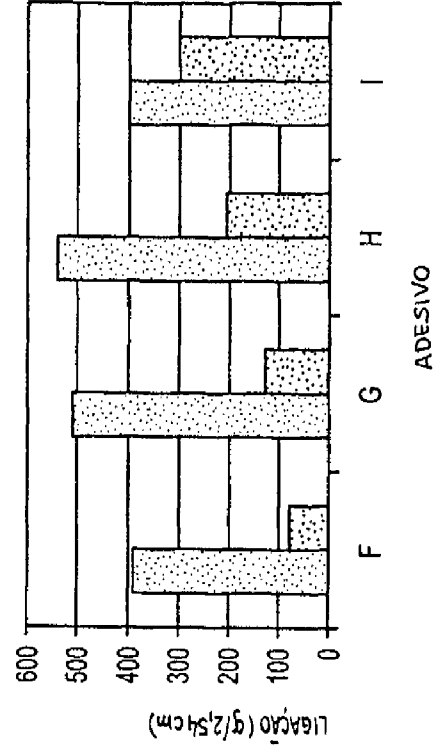


FIG. 10B

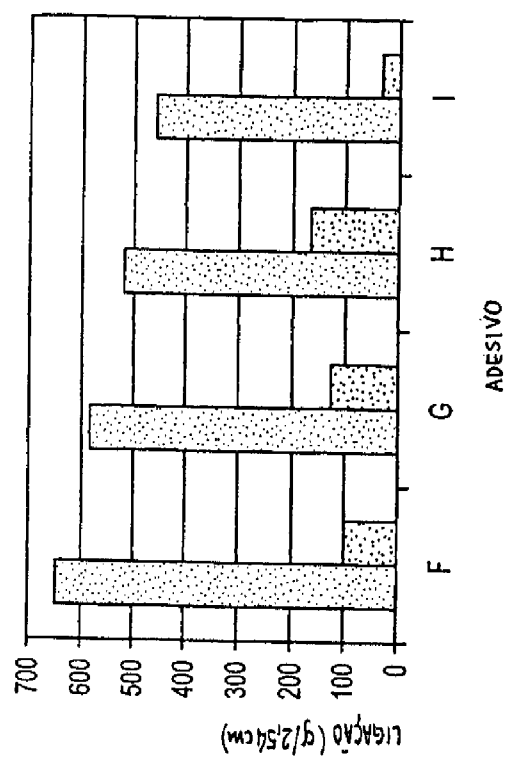


FIG. 10D

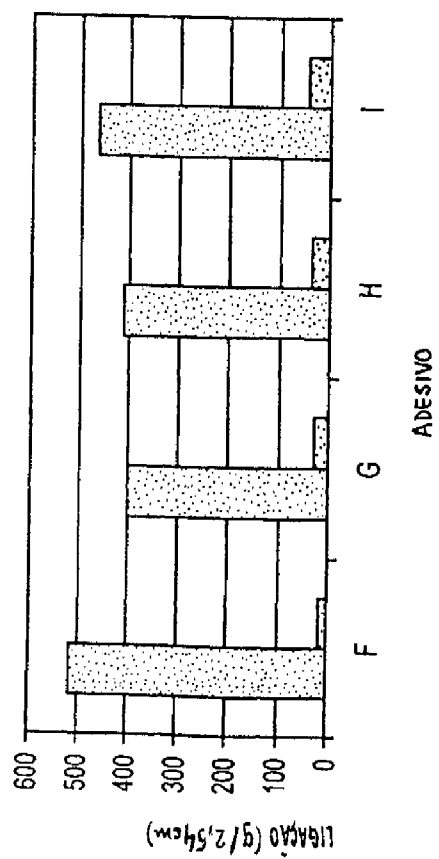


FIG. 10C

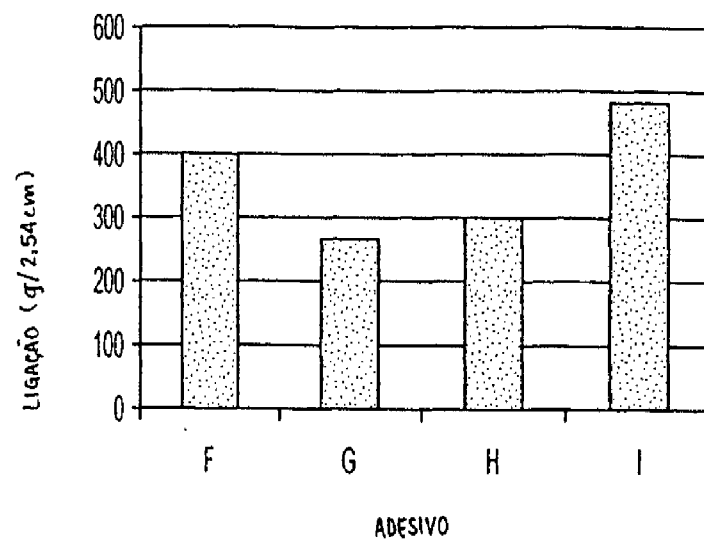


FIG. 10E

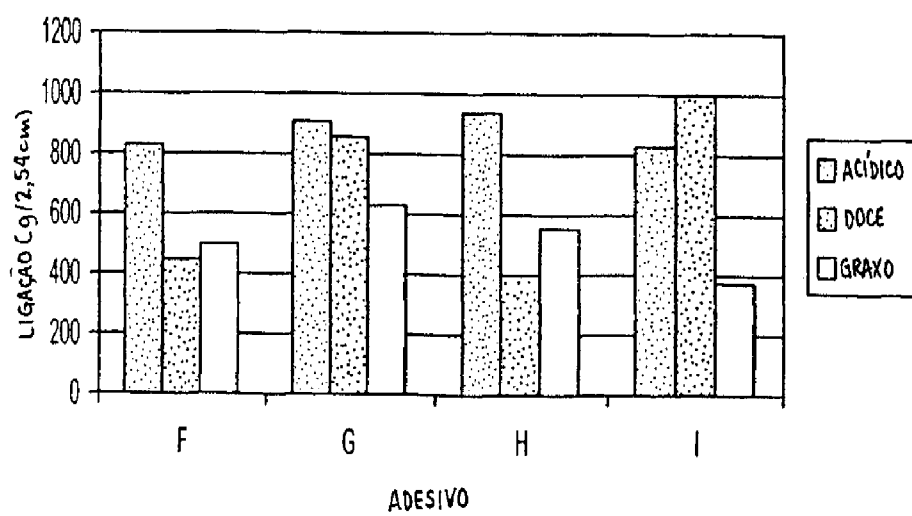


FIG. 11A

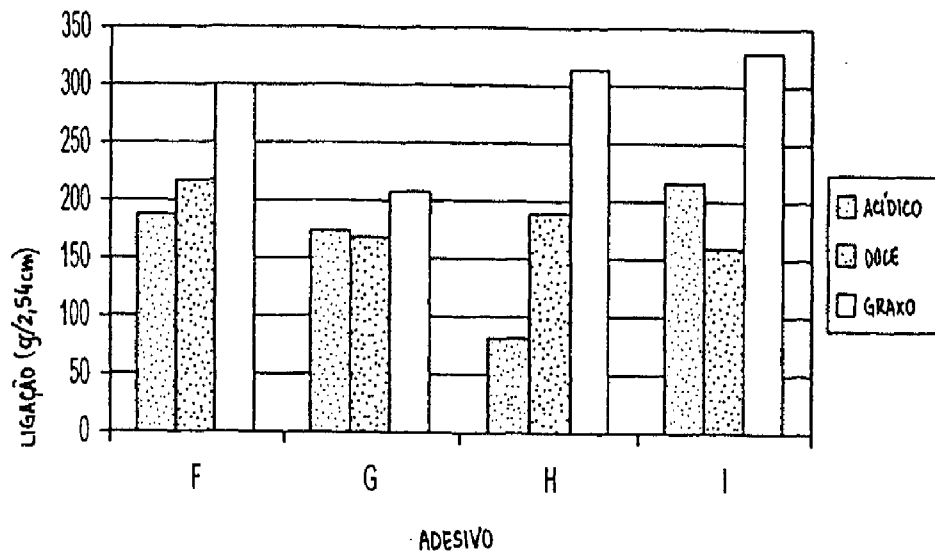


FIG. 11B

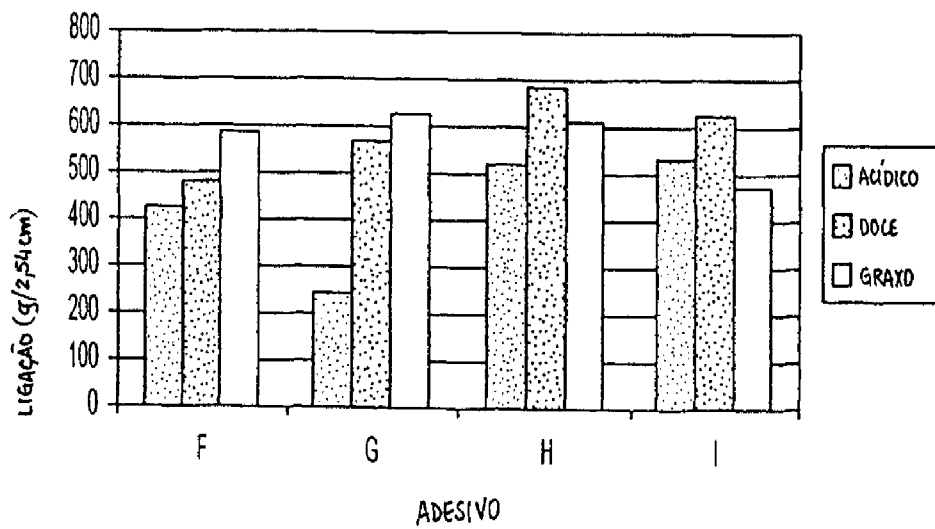


FIG. 11C

COMPOSIÇÃO DE ADESIVO DE LAMINAÇÃO CURÁVEL POR IRRADIAÇÃO,
MATERIAL LAMINADO, PROCESSO PARA FORMAR O MESMO

São providos materiais laminados, curados por irradiação, composições de adesivo curáveis por irradiação
5 adequadas para uso na formação dos materiais laminados, e métodos de fabricação de materiais laminados. A composição curável por irradiação inclui o uso de um monômero funcional de ácido carboxílico cicloalifático.