



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 008**

51 Int. Cl.:
C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07123574 .1**

96 Fecha de presentación : **19.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1953205**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para la reducción del aumento del valor de separación durante la producción de etiquetas "sin aspecto de etiquetas".**

30 Prioridad: **03.02.2007 DE 10 2007 005 508**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73 Titular/es: **EVONIK GOLDSCHMIDT GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Ferenz, Michael;**
Döhler, Hardi;
Hamann, Winfried;
Mund, Christian;
Pomorin, Juergen y
Tomuschat, Philipp

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 008 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reducción del aumento del valor de separación durante la producción de etiquetas "sin aspecto de etiquetas".

5 El invento se refiere a un nuevo tipo de estratificados para etiquetas del tipo conocido en inglés como "No-Label-Look" (sin aspecto de etiquetas) así como a los pegamentos en dispersión de acrilatos, que están contenidos en ellos. Él se refiere además a un procedimiento para la producción de estos estratificados así como a su utilización para la producción de etiquetas autoadhesivas "sin aspecto de etiquetas".

Las etiquetas autoadhesivas encuentran uso en un gran número de aplicaciones. Ellas sirven por ejemplo para la distinción y respectivamente caracterización de artículos, productos, objetos de uso o recipientes.

10 Antes de la aplicación, la etiqueta provista de un pegamento por contacto se pega en general sobre una denominada lámina separadora o respectivamente un papel separador. En este caso se trata en cada caso de un soporte laminar, que está provisto de un revestimiento de separación, que disminuye la tendencia a la adhesión del pegamento adhesivo por contacto con respecto al soporte. En este caso es importante que la adhesión entre la etiqueta y el soporte se ajuste de tal manera que la etiqueta se pueda arrancar o respectivamente retirar deliberadamente desde el soporte. La
15 adhesión de las etiquetas adhesivas sobre el soporte debe ser en tal caso tan alta, que, por ejemplo en el caso de una aplicación mecánica de etiquetas en su marcha a través de rodillos de desviación, no se efectúe ningún desprendimiento prematuro de las etiquetas. Por otra parte, sin embargo, las etiquetas deben de ser retirables desde la lámina de soporte revestida o respectivamente desde el papel de soporte revestido, sin que se perjudique esencialmente su fuerza adhesiva para la posterior utilización. Los diferentes pegamentos adhesivos por contacto
20 necesitan en tal caso unos revestimientos de separación ajustados de manera antiadhesiva en grado diverso. La totalidad del conjunto a base de una etiqueta y una lámina separadora o respectivamente un papel separador se designa como estratificado.

La fuerza, que se necesita con el fin de retirar una etiqueta desde el papel separador o respectivamente desde la lámina separadora, se designa como valor de separación, que usualmente se indica en unidades cN/2,5 cm.

25 El papel de soporte o respectivamente la lámina de soporte se provee de un revestimiento de separación, aplicando una denominada masa de revestimiento antiadhesiva sobre el soporte y endureciendo a ésta a continuación.

Para la producción de revestimiento de separación de acuerdo con el estado de la técnica se emplean, entre otros agentes, unos siloxanos reactivos, que son reticulados mediante influencia de la temperatura, mediante radiación ultravioleta (UV) o mediante radiación de electrones. En general, se añade un apropiado catalizador o iniciador, que es
30 activado mediante influencia de la temperatura, o de una radiación UV o de electrones y de esta manera inicia la reacción química, que conduce al endurecimiento.

Unas masas de revestimiento antiadhesivas autoendurecibles, que se endurecen mediante un mecanismo de radicales, se describen en los documentos de patentes de los EE.UU US-A-4 421 904, US-A-4 547 431, US-A-4 952 657, US-A-5
35 217 805, US-A-5 279 860, US-A-5 340 898, US-A-5 360 833, US-A-5 650 453, US-A-5 866 261 y US-A-5 973 020 así como US-A-4 201 808, US-A-4 568 566, US-A-4 678 846, US-A-5 494 979, US-A-5 510 190, US-A-5 552 506, US-A-5 804 301, US-A-5 891 530 y US-A-5 977 282. Unas mezclas de varias de tales masas de revestimiento con diferentes longitudes de cadenas y/o diferentes modos de modificación se mencionan en los documentos de patentes US-B-6 548 568 y US-B-6 268 404 así como la publicación de Goldschmidt "TEGO® RC Silicones, Application guide (guía de aplicación)". Usualmente, los grupos polimerizables en tales sistemas son grupos acrilatos.

40 Unas masas de revestimiento antiadhesivas endurecibles por radiaciones, que se endurecen según un mecanismo catiónico, se describen por ejemplo en los documentos US-A-5 057 549, US-A-5 231 157, US-A-4 421 904, US-A-4 547 431, US-A-4 952 657, US-A-5 217 805, US-A-5 279 860, US-A-5 340 898, US-A-5 360 833, US-A-5 650 453, US-A-5 866 261 y US-A-5 973 020. En tales sistemas, los grupos polimerizables son grupos epoxi.

45 En el caso de la reticulación por rayos UV, a los compuestos orgánicos de silicio se les añaden unos agentes fotoiniciadores. Unos apropiados agentes fotoiniciadores se describen, entre otros, en los artículos de "J.P. Fouassier, Polymerization photoinitiators: Excited state process and kinetic aspects, Progress in Organic Coating [fotoiniciadores por polimerización: el proceso de estado salido y aspectos cinéticos, progresos en el revestimiento orgánico], 18 (1990), 229-252", en "J.P. Fouassier, Photochemical reactivity of UV radical photoinitiators of polymerisation: A general
50 discussion [reactividad fotoquímica de agentes fotoiniciadores de la polimerización por radicales UV, una discusión general], Recent Res. Devel. Photochem. & Photobiol., 4 (2000), 51-74", en "D. Ruhlmann y colaboradores, Relations structure-propriétés dans les photoamorceurs de polymerisation-2. Derives de Phényl Acetophenone [relaciones entre la estructura y las propiedades en los fotocebadores de polimerización-2. Derivados de fenilo y acetofenona], Eur. Polym. J. vol. 28, nº 3, páginas. 287-292, 1992" y en "K.K. Dietliker, Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints [química y tecnología de la formulación por UV & EB para revestimientos, tintas y pinturas], volumen 3, Sita Technology Ltd., Reino Unido", así como en los documentos de solicitud de patente alemana DE-A-102
55 48 111 y US-A-4 347 111.

Usualmente se producen etiquetas autoadhesivas proveyendo primeramente al soporte de un revestimiento de separación, de manera tal que se obtiene el papel separador o respectivamente la lámina separadora. A continuación el pegamento se aplica sobre el papel separador o la lámina separadora y eventualmente se endurece. En una etapa adicional, el soporte de impresión (en inglés Face stock = material facial) se aplica por forrado y de esta manera se obtiene el estratificado terminado. Con el fin de obtener una etiqueta presta para su aplicación, el soporte de impresión por regla general es todavía imprimido y eventualmente provisto de otros aprestos. Finalmente, la etiqueta puede ser troquelada y confeccionada.

Las tintas, que se utilizan para la impresión, son endurecidas por lo general mediante una irradiación con rayos UV. Usualmente se utilizan hasta 12 tintas para una impresión. Por lo tanto, la etiqueta es sometida a una irradiación múltiple con rayos UV.

Desde hace algún tiempo existe la tendencia hacia las etiquetas denominadas "sin aspecto de etiquetas", que se distinguen por el hecho de que el soporte de impresión es una lámina transparente. Usualmente una tal lámina es producida a partir de un PE (polietileno) o PP (polipropileno). Las etiquetas "sin aspecto de etiquetas" encuentran uso en particular en la industria cosmética para la decoración y distinción de productos para cuidados personales (en inglés personal care). Como pegamentos encuentran aplicación con frecuencia unos pegamentos en dispersión de acrilatos, pero también masas termofusibles (en inglés hotmelts) o masas termofusibles por UV. Un típico pegamento en dispersión de acrilato acuoso tiene una proporción de materiales sólidos de aproximadamente 40 a 60 % en peso. De ésta, aproximadamente un 10 hasta 60 % en peso corresponde a una dispersión de polímero, p.ej. de un polímero de acrilato, aproximadamente un 0 hasta 50 % en peso corresponde a una denominada dispersión mediadora de pegajosidad (en inglés "tackifier") para el ajuste de la pegajosidad, aproximadamente un 0,5 hasta 1,5 % en peso corresponde a un agente humectante y aproximadamente un 0,1 hasta 0,5 % en peso corresponde a un agente antiespumante. Además, están contenidos todavía agentes espesantes y amoníaco. Para etiquetas en forma de láminas encuentran utilización en general unos pegamentos en dispersión sin agente mediador de pegajosidad.

En el caso de la producción de estas etiquetas "sin aspecto de etiquetas" se pudo observar que la fuerza, que se necesita para desprender la etiqueta desde el papel separador o respectivamente desde la lámina separadora (valor de separación), aumenta manifiestamente después del proceso de impresión en comparación con el estado no impreso. Este efecto puede ser tan intensamente pronunciado, que se perjudique un desprendimiento mecánico o una distribución de las etiquetas.

Fue misión del presente invento, por lo tanto, impedir este aumento indeseado del valor de separación en el caso de la producción de etiquetas "sin aspecto de etiquetas".

De manera sorprendente, se ha mostrado que el aumento antes descrito del valor de separación se puede reducir manifiestamente en el caso de la producción de etiquetas "sin aspecto de etiquetas", cuando se utiliza un pegamento en dispersión de acrilato, al que se han añadido pequeñas cantidades de un apropiado agente absorbente de los rayos UV.

Son objeto del presente invento, por lo tanto, unos pegamentos en dispersión de acrilatos para la producción de estratificados para etiquetas "sin aspecto de etiquetas", que contienen por lo menos un agente absorbente de los rayos UV seleccionado entre el conjunto que se compone de ésteres de ácido benzoico y derivados de ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido cinámico y derivados de ésteres de ácido cinámico, benzofenona, y derivados de benzofenona, octocrileno, avobenceno, y derivados de alcanfor.

Unos preferidos derivados de ácido benzoico son p.ej. salicilato de 4-terc.-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octil-fenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-terc.-butil-benzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoato de 2,4-di-terc.-butil-fenilo, benzoato de hexadecilo, benzoato de isononilo, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoato de octadecilo, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoato de 2-metil-4,6-di-terc.-butil-fenilo o el éster etílico de ácido 4-amino-benzoico.

Unos preferidos derivados de ésteres de ácido cinámico son p.ej. el éster etílico de ácido 4-metoxi-cinámico, el éster octílico de ácido 4-metoxi-cinámico, el éster iso-amílico de ácido cinámico o el éster (2-etil)-hexílico de ácido cinámico.

Unos preferidos agentes absorbentes de los rayos UV son también benzofenona y derivados de benzofenona sustituidos, p.ej. oxibenzona ((2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-fenilmetanona) o dioxibenzona ((2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-(2-hidroxi-fenil)-metanona). Son apropiados además el octocrileno o el avobenceno tal como son obtenibles bajo el nombre comercial Parsol® 1789, Eusolex® 9020 o Escalol® 517, pero también derivados de alcanfor tales como 4-metil-benciliden-alcanfor.

El pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con el invento contiene de manera preferida de 0,05 a 2 % en peso, de manera más preferida hasta 1 % en peso de un agente absorbente de los rayos UV. Así, ya es suficiente un 0,05 hasta 2 % en peso de un agente absorbente de los rayos UV, referido al pegamento endurecido (concentración en seco), a fin de conseguir una manifiesta reducción del aumento del valor de separación. En muchos casos son incluso suficientes ya unas concentraciones de hasta 1 % en peso. El agente absorbente de los rayos UV se puede añadir al pegamento en una forma pura o en forma de una emulsión o respectivamente dispersión.

De acuerdo con el invento, se pueden utilizar todos los pegamentos en dispersión de acrilatos que son usuales en el comercio. De manera preferida, se emplean pegamentos en dispersión de acrilatos acuosos con una proporción de materiales sólidos de aproximadamente 40 a 60 % en peso. De ésta aproximadamente un 10 hasta 60 % en peso corresponde a una dispersión de polímero p.ej. de un polímero de acrilato, aproximadamente un 0 hasta 50 % en peso corresponde a una dispersión denominada "mediadora de pegajosidad" para el ajuste de la pegajosidad, aproximadamente un 0,5 hasta 1,5 % en peso corresponde a un agente humectante y aproximadamente un 0,1 hasta 0,5 % en peso corresponde a un agente antiespumante. Además pueden estar contenidos todavía agentes espesantes y amoníaco. Unos pegamentos en dispersión de acrilatos preferidos conforme al invento, usuales en el comercio, son por ejemplo los productos CR 62, CR 23 y A 220 de la entidad BASF.

Otro objeto del presente invento son unos estratificados para etiquetas "sin aspecto de etiquetas", que comprenden una lámina de soporte o un papel de soporte, un revestimiento de separación antiadhesivo endurecido por radiaciones, una capa de pegamento y un soporte de impresión transparente, cuya capa adhesiva contiene un pegamento en dispersión de acrilato conforme al invento.

En una forma preferida de realización del presente invento, el revestimiento de separación contiene unos epoxisilanos endurecidos catiónicamente, tal como están contenidos en los productos TEGO® RC 1402, RC 1403, RC 1406 y RC 1411 de la entidad Goldschmidt GmbH.

En otra forma preferida de realización del presente invento, el revestimiento de separación contiene unos silicona-acrilatos endurecidos por radicales tal como están contenidos en los productos TEGO® RC 902, RC 726, RC 711, RC 708, RC 709, RC 715 y RC 706 de la entidad Goldschmidt GmbH.

Es objeto del presente invento además un procedimiento para la producción de los estratificados conformes al invento, que comprende las etapas de procedimiento consistentes en

- a) aplicar un revestimiento de separación sobre una lámina de soporte o un papel de soporte,
- b) aplicar una capa adhesiva sobre la lámina separadora o respectivamente el papel separador que se ha obtenido a partir de la etapa a) y eventualmente endurecer a la misma,
- c) aplicar por forrado un soporte de impresión transparente sobre la capa adhesiva aplicada en la etapa b),

así como la utilización de los estratificados conformes al invento para la producción de etiquetas autoadhesivas "sin aspecto de etiquetas".

Ejemplos de realización:

Para la comprobación de las propiedades técnicas de aplicaciones se aplicó una mezcla de 70 partes de Tego RC 902, de 30 partes de Tego RC 711 y de 2 partes de un Tego Photoinitiator A 17 sobre soportes laminares (una lámina de polipropileno biorientada, poli-M 514) y se endureció por acción de la luz UV de una lámpara de vapor de mercurio a presión mediana correspondiente al estado de la técnica, con una potencia de UV de 50 W/cm, mediando inertización con nitrógeno con un contenido controlado de oxígeno residual de < 50 ppm a una velocidad de la banda continua de 20 m/min. La cantidad aplicada es en cada caso de aproximadamente 1 g/m².

Los productos Tego RC 902 y Tego RC 711 son unos silicona-acrilatos usuales en el comercio de la entidad Goldschmidt GmbH. El Tego Photoinitiator A 17 es un agente fotoiniciador usual en el comercio de la entidad Goldschmidt GmbH. La lámina poli-M 514 fue adquirida de Polinas (Turquía).

La lámina separadora obtenida fue revestida con diferentes pegamentos en dispersión con un peso de aplicación en seco (peso después de la desecación de aproximadamente 20 g/gm. Como pegamentos pasaron a emplearse CR 62, CR 23 así como A 220 de la entidad BASF AG. Los pegamentos en dispersión fueron tanto cargados conforme al invento con un agente absorbente de los rayos UV como también empleados sin ningún agente absorbente de los rayos UV. A continuación, los pegamentos fueron secados en un horno de desecación a aproximadamente 100 °C y forrados con una lámina de PE (Groflex 85 µm PE, transparente). El estratificado obtenido fue a continuación irradiado una vez así como ocho veces con una lámpara de UV de laboratorio (80 W/cm), que está equipada con una cinta transportadora, de tal manera que la lámpara pasa con una velocidad de 10 m/min.

De los estratificados así tratados se determinó a continuación el valor de separación.

Determinación de los valores de separación:

Para la determinación de los valores de separación, se utiliza una tira con una anchura de 25 mm del estratificado. Para la medición de la antiadhesividad, esta tira es fijada, y a continuación se mide la fuerza que se necesita a fin de separar el respectivo estratificado con una velocidad de 30 cm/min bajo un ángulo de peladura de 180°. Esta fuerza es designada como fuerza de separación o valor de separación. El proceso de ensayo general corresponde al método de ensayo nº 10 de la "Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs D'Adhésifs et Thermocollants sur Papier et autres Supports" (FINAT = federación internacional de los fabricantes y transformadores de adhesivos y termoadhesivos sobre papel y otros soportes).

En las siguientes Tablas se recopilan los resultados.

Tabla 1:

Variación del agente absorbente de los rayos UV

Pegamento utilizado	Agente absorbente de los rayos UV ¹	Valor de separación sin irradiación con rayos UV [cN/2,5 cm]	Valor de separación después de una irradiación con rayos UV [cN/2,5 cm]	Valor de separación después de una irradiación con rayos UV repetida 8 veces [cN/2,5 cm]
CR 62 (BASF)	---	4	8	15
CR 62 (BASF)	Éster (2-etil-hexílico) de ácido 4-metoxi-cinámico	4	4	12
CR 62 (BASF)	Éster isoamílico de ácido cinámico	4	4	8
A 220 (BASF)	---	3	9	21
A 220 (BASF)	Éster (2-etil-hexílico) de ácido 4-metoxi-cinámico	4	8	17
CR 23 (BASF)	---	4	9	20
CR 23 (BASF)	Éster (2-etil-hexílico) de ácido 4-metoxi-cinámico	3	7	17

- 5 ¹Concentración en seco del agente absorbente de los rayos UV en el pegamento = 0,6 % en peso.

Tabla 2:

Variación de la concentración del agente absorbente de los rayos UV

Concentración del agente absorbente de los rayos UV ^{1,2} [% en peso]	Valor de separación sin irradiación con rayos UV [cN/2,5 cm]	Valor de separación después de una irradiación con rayos UV [cN/2,5 cm]	Valor de separación después de una irradiación con rayos UV repetida 8 veces [cN/2,5 cm]
0	4	8	15
0,2	4	5	12
0,4	4	4	9
0,6	4	4	8

- 10 ¹ pegamento empleado: CR 62 (BASF)

²concentración en seco en el pegamento, agente absorbente de los rayos UV empleado: éster isoamílico de ácido cinámico.

- 15 Los resultados muestran que mediante la carga realizada conforme al invento del pegamento con un agente absorbente de los rayos UV se puede reducir manifiestamente el aumento de los valores de separación después de una irradiación con rayos UV.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pegamento en dispersión de acrilato para la producción de estratificados para etiquetas “sin aspecto de etiquetas” que contienen por lo menos un agente absorbente de los rayos UV seleccionado entre el conjunto que se compone de ésteres de ácido benzoico y derivados de ácido benzoico, ésteres de ácido cinámico y derivados de ácido cinámico, benzofenona y derivados de benzofenona, octocrileno, avobenceno y derivados de alcanfor.
- 10 2. Pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes absorbentes de los rayos UV están seleccionados entre el conjunto que se compone de salicilato de 4-terc.-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octil-fenilo, dibenzoil-resorcinol, bis-(4-terc.-butil-benzoil)-resorcinol, benzoil-resorcinol, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoato de 2,4-bis-terc.-butil-fenilo, benzoato de hexadecilo, benzoato de isononilo, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibenzoato de octadecilo, 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-benzoato de 2-metil-4,6-di-terc.-butil-fenilo y el éster etílico de ácido 4-amino-benzoico.
- 15 3. Pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes absorbentes de los rayos UV están seleccionados entre el conjunto que se compone de éster etílico de ácido 4-metoxi-cinámico, éster octílico de ácido 4-metoxi-cinámico, éster isoamílico de ácido cinámico y éster (2-etil-hexílico) de ácido cinámico.
- 20 4. Pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los agentes absorbentes de los rayos UV están seleccionados entre el conjunto que se compone de (2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-fenil-metanona, (2-hidroxi-4-metoxi-fenil)-(2-hidroxi-fenil)-metanona, octocrileno, avobenceno y 4-metil-benciliden-alcanfor.
- 25 5. Pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción del agente absorbente de los rayos UV contenido es de 0,05 a 2 % en peso, referida al pegamento endurecido.
- 30 6. Pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción del agente absorbente de los rayos UV contenido es hasta de 1 % en peso, referida al pegamento endurecido.
- 25 7. Estratificados para etiquetas “sin aspecto de etiquetas” que comprenden una lámina de soporte o un papel de soporte, un revestimiento de separación antiadhesivo endurecido por radiaciones, una capa adhesiva y un soporte de impresión transparente, caracterizados porque la capa adhesiva contiene un pegamento en dispersión de acrilato de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. Estratificados de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizados porque el revestimiento de separación contiene epoxisilanos endurecidos catiónicamente.
9. Estratificados de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizados porque el revestimiento de separación contiene silicona-acrilatos endurecidos por radicales.
- 35 10. Procedimiento para la producción de estratificados para etiquetas “sin aspecto de etiquetas” que comprenden las etapas de procedimiento de
- 40 a) aplicar un revestimiento de separación sobre una lámina de soporte o un papel de soporte,
- b) aplicar una capa adhesiva sobre la lámina separadora o respectivamente el papel separador que se ha obtenido a partir de la etapa a) y eventualmente endurecer a la misma,
- c) aplicar por forrado un soporte de impresión transparente sobre la capa adhesiva aplicada en la etapa b),
- caracterizado porque para la aplicación de la capa adhesiva se utiliza un pegamento en dispersión de acrilato de por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5.
11. Utilización de estratificados de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 7 hasta 9, para la producción de etiquetas autoadhesivas “sin aspecto de etiquetas”.