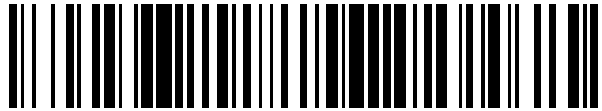


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 205**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

G09F 3/00 (2006.01)

D21H 19/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2008 E 08833461 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2193175**

54 Título: **Etiqueta opacificante**

30 Prioridad:

28.09.2007 US 975897 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.05.2013

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
150 NORTH ORANGE GROVE BOULEVARD
Pasadena, CA 91103 , US**

72 Inventor/es:

HUYNH, DIEU, DAI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 403 205 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

Etiqueta opacificante.

Referencia a las solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº de serie 60/975.897 presentada el 28 de septiembre de 2007. La solicitud provisional se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a etiquetas, y en particular, a etiquetas que tienen una capa opacificante para usar en aplicaciones en mojado.

10 Antecedentes

A menudo se prefieren las etiquetas de papel frente a etiquetas poliméricas por su aspecto, imprimibilidad y en general coste menor. Sin embargo, en aplicaciones en las que el recipiente o artículo al que se adhiere la etiqueta está expuesto a condiciones de humedad o de mojado, el aspecto de la capa superior de papel se puede deteriorar. Específicamente, el papel puede perder su opacidad y/o el papel se puede arrugar haciendo que la etiqueta sea difícil de leer y reduciendo el atractivo del recipiente o artículo al que está adherida la etiqueta. Además, si el papel se satura, la etiqueta es susceptible de dañarse puesto que es más frágil.

20 Tradicionalmente se han usado etiquetas de papel para recipientes de bebidas tales como botellas de vino y botellas de cerveza, que a menudo se sumergen en hielo o agua helada para enfriarlas o mantenerlas frías. Para prevenir el deterioro de la etiqueta y la pérdida de opacidad, la capa superior de papel se puede laminar con una película polimérica o revestimiento, que previene o ralentiza la saturación de la capa superior de papel. Sin embargo, en muchas aplicaciones, se prefiere el aspecto de la etiqueta de papel sin revestimiento.

25 Esta invención proporciona una etiqueta de papel que no pierde opacidad cuando se expone a condiciones de mojado. La capa superior de papel se reviste en su lado posterior con una capa opacificante polimérica que puede ser ópticamente transparente u opaca. La capa opacificante previene que la capa superior de papel no revestido pierda opacidad cuando la etiqueta se somete a condiciones húmedas o de mojado.

Compendio

30 En un aspecto de la invención, se proporciona un material compuesto de etiqueta que incluye: un sustrato de papel que tiene una superficie superior de impresión y una superficie inferior; una capa opacificante que cubre la superficie inferior del sustrato de papel, incluyendo la capa opacificante formada de una composición de revestimiento (a) al menos un poliéter-poliuretano alifático dispersable en agua; y (b) al menos una cera; y una capa adhesiva adherida a la capa opacificante. En una realización, la capa opacificante incluye además partículas de sílice dispersables en agua.

35 La composición de la capa opacificante puede incluir, en una realización, (a) de aproximadamente 70% a aproximadamente 98% en peso de al menos un poliéter-poliuretano alifático dispersable en agua; y (b) de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de al menos una cera. En una realización, la capa opacificante incluye además de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso de partículas de sílice dispersables en agua.

Breve descripción del dibujo

40 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra un corte transversal de un material compuesto de etiqueta de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada

45 La presente invención se describe en las siguientes descripciones hechas con referencia a la figura 1. La figura 1 es una vista esquemática de un corte transversal de un ejemplo de un material compuesto de etiqueta 10 según la presente invención. El material compuesto de etiqueta 10 puede incluir un sustrato de papel 12 que tiene una superficie superior de impresión 11 y una superficie inferior 13. Una capa opacificante 14 cubre la superficie inferior 13 del sustrato de papel. La capa adhesiva 16 está adherida a la capa opacificante 14.

50 La capa opacificante 14 incluye (a) al menos un poliéter-poliuretano alifático dispersable en agua; y (b) al menos una cera. En una realización, el polímero de poliéter-poliuretano es el producto de reacción de un componente de poliisocianato predominantemente alifático y un componente de poliéter-poliol. Como se usa en la presente memoria, la expresión "predominantemente alifático" significa que al menos 70% en peso del componente de poliisocianato es un poliisocianato alifático, en el que todos los grupos isocianato están directamente unidos a grupos alifáticos o cicloalifáticos, independientemente de si hay también grupos aromáticos presentes. En una

realización, la cantidad de poliisocianato alifático es al menos 85% en peso, y en otra realización 100% en peso del componente de poliisocianato. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, ciclohexano-1,4-diiisocianato, 4,4'-d ciclohexilmetano-diiisocianato, diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de p-tetra-metilxileno (p-TMXDI) y su isómero meta (m-TMXDI), diisocianato de 2,4-tolueno hidrogenado, y 1-isocianato-1-metil-3(4)-isocianatometil-ciclohexano (IMCI). Se pueden usar mezclas de poliisocianatos alifáticos. Los poliéter-poliolios adecuados incluyen productos obtenidos por polimerización de un óxido cíclico o por la adición de uno o más de dichos óxidos a iniciadores polifuncionales. Dichos óxidos cíclicos polimerizados incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y tetrahidrofurano. Dichos iniciadores polifuncionales que tienen óxidos añadidos incluyen, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, ciclohexano-dimetanol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y bisfenoles (tales como A y F).

Los ejemplos de poliéter-poliuretanos disponibles en el comercio incluyen, pero sin limitar, NEOREZ R-563, y NEOREZ R-551 de DMS Neoresins. En una realización, el revestimiento opacificante incluye de aproximadamente 70% a aproximadamente 98% en peso de un poliéter-poliuretano.

El revestimiento opacificante también puede incluir una carga. Los ejemplos de cargas incluyen sílice, tal como sílice amorfa, sílice de combustión, sílice coloidal, sílice precipitada y geles de sílice. La carga típicamente está presente en una cantidad minoritaria. En una realización, la carga está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, o de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento. En una realización, la carga incluye sílice en una cantidad de aproximadamente 0,4% a aproximadamente 1% en peso de la composición de revestimiento. Las sílices adecuadas incluyen las que tienen una superficie específica de al menos 10 m²/g, o al menos 20 m²/g. En una realización, la superficie específica de la sílice es mayor que 200 m²/g, o mayor que 500 m²/g.

En una realización, la sílice usada incluye partículas de sílice micronizada que tienen un tamaño en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 μm. Una sílice micronizada disponible en el comercio es ML 644 de Micloid, que tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 2 μm y una superficie específica de 600 m²/g y un volumen de poros de 0,8 ml/g.

En una realización, la capa opacificante incluye una cera. La cera puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% en peso, o de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso. Las ceras adecuadas incluyen una o más de las siguientes ceras: cera parafínica, ozoquerita, ceras vegetales tales como cera de oliva, cera de arroz, cera de joboba hidrogenada o las ceras absolutas de flores, tales como la cera esencial de la flor de la grosella negra, ceras animales tales como cercas de abeja o cercas de abeja modificada (cera bellina); otras ceras o materiales de partida céreos; ceras marinas, ceramidas naturales o sintéticas, y ceras polietilénicas o poliolefinicas. En una realización, la cera incluye una mezcla de cera parafínica y polietilénica.

La capa opacificante pueden ser ópticamente transparente u opaca. Se pueden añadir pigmentos a la composición de revestimiento para aumentar la opacidad y/o modificar la porosidad del sustrato revestido. En una realización, se añade pigmento blanco a la composición de revestimiento. Un ejemplo de un pigmento útil disponible en el comercio es Pigmatex, White NG, un tensioactivo no iónico basado en dispersión de Sun Chemical. Se pueden incluir otros aditivos en la composición tales como desespumantes, tensioactivos, antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes de reticulación, etc. para obtener una determinada característica deseada.

Los ejemplos de sustratos de papel adecuados incluyen papel offset, bond, de texto, cubierta, índice, de impresión ligero, papel litográfico y papel sulfito.

La capa opacificante se puede aplicar a la superficie del sustrato de papel usando una técnica de revestimiento convencional u otra técnica de aplicación. Los ejemplos de dichas técnicas incluyen revestimiento por boquilla de ranura ancha, por soplado, cepillo, cortina, extrusión, con cuchilla, cuchilla de aire, por grabado, rodillo de transferencia, cuchilla sobre manto, cuchilla sobre rodillo, por rodillos offset, rodillos invertidos, rodillos de suavizado invertidos, varilla, y con rodillo de inmersión y rodillos de compresión. Para los productos de etiqueta, la composición se puede aplicar usando cualquier técnica o procedimiento convencional incluyendo, por ejemplo, revestimiento "en la prensa" durante el procedimiento de conversión (p. ej., conjuntamente con los procedimientos de troquelado, separación de los componentes volátiles de la matriz, etc.), revestimiento fuera de la prensa usando una maquina de revestimiento separada, y otros métodos de aplicación. Los pesos de revestimiento adecuados para los sustratos de papel son de 0,5 a 20 g/m², o de 1,5 a 15 g/m².

Cuando el papel de material compuesto se va a usar como una etiqueta, el papel se puede proporcionar con una capa de adhesivo sobre la superficie revestida con la capa opacificante. La capa adhesiva puede incluir un adhesivo sensible a la presión o un adhesivo termoactivable. El adhesivo puede ser permanente o separable.

Se puede encontrar una descripción de adhesivos sensibles a la presión útiles en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 13, Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988). Se puede encontrar una descripción adicional de ASP útiles en *Polymer Science and Technology*, Vol. 1, Interscience Publishers (New York, 1964). Son útiles los ASP convencionales, incluyendo los ASP de base acrílica, ASP de base de caucho y ASP de base de

silicona. El ASP puede ser un adhesivo de base disolvente o puede ser un adhesivo de base acuosa. También se pueden usar los adhesivos termofusibles. En una realización, el ASP incluye un adhesivo de emulsión acrílica.

5 En una realización, el adhesivo se puede formar a partir de un polímero de base acrílica. Se contempla que cualquier polímero de base acrílica capaz de formar una capa de adhesivo con suficiente pegajosidad para adherirse a un sustrato puede funcionar en la presente invención. En algunas realizaciones, los polímeros acrílicos para las capas de adhesivo sensible a la presión incluyen los formados por la polimerización de al menos un monómero de acrilato de alquilo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono en el grupo alquilo, y está presente en una cantidad de aproximadamente 35-95% en peso del polímero o copolímero, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.264.532. Opcionalmente, el adhesivo sensible a la presión de base acrílica se puede formar a partir de una sola especie polimérica.

10 La temperatura de transición vítrea de una capa de ASP que incluye polímeros acrílicos se puede variar ajustando la cantidad de monómeros polares o "monómeros duros" en el copolímero, como se enseña en la patente de EE.UU. n° 5.264.532, incorporada en la presente memoria por referencia. Cuanto mayor es el porcentaje en peso de monómeros duros en un copolímero acrílico, mayor es la temperatura de transición vítrea. Los monómeros duros contemplados útiles para la presente invención incluyen ésteres de vinilo, ácidos carboxílicos, y metacrilatos, en concentraciones en peso en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 35% en peso del polímero.

15 El ASP puede ser de base acrílica como los que se enseñan en la patente de EE.UU. n° 5.164.444 (emulsión acrílica), patente de EE.UU. n° 5.623.011 (emulsión acrílica pegajosa) y la patente de EE.UU. n° 6.306.982. El adhesivo también puede ser de base de caucho como los que se enseñan en la patente de EE.UU. n° 5.705.551 (termofusibles de caucho). También puede ser una mezcla de monómeros curable por radiación con iniciadores y otros ingredientes tales como los que se enseñan en la patente de EE.UU. n° 5.232.958 (acrílico curado por UV) y la patente de EE.UU. n° 5.232.958 (curado EB). Las descripciones de estas patentes en lo que se refiere a los adhesivos acrílicos se incorporan en la presente memoria por referencia.

20 Los ASP disponibles en el comercio son útiles en la invención. Los ejemplos de estos adhesivos incluyen los ASP termofusibles disponible en H.B. Fuller Company, St. Paul, Minn, como HM-1597, HL-2207-X, HL-2115-X, HL-2193-X. Otros ASP útiles disponibles en el comercio incluyen los disponibles en Century Adhesives Corporation, Columbus, Ohio. Otro ASP acrílico útil incluye una mezcla de partículas de polímero en emulsión con partículas de agente de pegajosidad en dispersión, como se describe en general en el ejemplo 2 de la patente de EE.UU. n° 6.306.982. El polímero se hace por polimerización en emulsión de acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo, maleato de dioctilo y comonómeros acrílicos y metacrílicos como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.164.444 produciendo partículas de látex de tamaño de aproximadamente 0,2 μm de diámetro medio ponderado y un contenido en gel de aproximadamente 60%.

25 Un ejemplo comercial de un adhesivo termofusible es H2187-01, vendido por Ato Findley, Inc., de Wauwatosa, Wis. Además, también se pueden usar ASP de copolímero de bloques basados en caucho descritos en la patente de EE.UU. n° 3.239.478 en las construcciones de adhesivos de la presente invención, y esta patente se incorpora en la presente memoria por referencia por su descripción de dichos adhesivos termofusibles que se describen con más detalle a continuación.

30 En otra realización, el adhesivo sensible a la presión incluye materiales elastómeros basados en caucho que contienen materiales elastómeros basados en caucho útiles, que incluyen copolímeros lineales, ramificados, de injerto o de bloques radiales representados por la estructura de dibloques A-B, de tribloques A--B--A, las estructuras radial o acoplada (A--B)_n, y combinaciones de estas en las que A representa una fase o bloque termoplástico duro que es de tipo no caucho o vítreo o cristalino a temperatura ambiente pero fluido a temperaturas mayores, y B representa un bloque blando que es de tipo caucho o elastómero a la temperatura de uso o temperatura ambiente. Estos elastómeros termoplásticos pueden incluir de aproximadamente 75% a aproximadamente 95% en peso de segmentos de tipo caucho y de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso de segmentos de tipo no caucho.

35 Los segmentos de tipo no caucho o bloques duros incluyen polímeros de hidrocarburos aromáticos mono y policíclicos, y más en particular hidrocarburos aromáticos sustituidos con vinilo, que pueden ser de naturaleza monocíclica o bicíclica. Los materiales de tipo caucho tales como los cauchos de poliisopreno, polibutadieno y estireno-butadieno se pueden usar para formar el bloque o segmento de tipo caucho. Los segmentos de tipo caucho particularmente útiles incluyen polidienos y cauchos de olefina saturados de copolímeros de etileno/butileno o etileno/propileno. Estos últimos cauchos se pueden obtener a partir de los correspondientes restos de polialquileno insaturado, tales como polibutadieno o poliisopreno, por hidrogenación de los mismos.

40 Los copolímeros de bloques de hidrocarburos aromáticos vinílicos y dienos conjugados que se pueden usar incluyen cualquiera de los que presentan propiedades elastómeras. Los copolímeros de bloques pueden ser copolímeros de dibloques, tribloques, multibloques, bloques en estrella, polibloques o injerto-bloque. A lo largo de esta memoria descriptiva, los términos dibloques, tribloques, multibloques, polibloques y de injerto o bloque-injerto con respecto a las características estructurales de los copolímeros de bloques, tienen su significado normal definido en la bibliografía tal como en la *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2, (1985) John Wiley & Sons, Inc.,

New York, pp. 325-326, y por J. E. McGrath en *Block Copolymers*, Science Technology, Dale J. Meier, Ed., Harwood Academic Publishers, 1979, en las páginas 1-5.

- 5 Dichos copolímeros de bloques pueden contener diferentes proporciones de dienos conjugados a hidrocarburos aromáticos vinílicos incluyendo aquellos que contienen hasta aproximadamente 40% en peso de hidrocarburo aromático vinílico. Por consiguiente, se pueden usar copolímeros de multibloques que son lineales o simétricos radiales o asimétricos que tengan las estructuras representadas por las fórmulas A-B, A--B--A, A--B--A--B, B--A--B, (AB)_{0,1,2...} BA, etc., en las que A es un bloque de polímero de un hidrocarburo aromático vinílico o un bloque de copolímero de disminución gradual de dieno conjugado/hidrocarburo aromático vinílico, y B es un bloque de polímero de tipo caucho de un dieno conjugado.
- 10 Los copolímeros de bloques se pueden preparar por cualquiera de los procedimientos de polimerización o copolimerización de bloques bien conocidos, incluyendo la adición secuencial de monómero, adición incremental de monómero, o técnicas de acoplamiento como se ilustran, por ejemplo en las patentes de EE.UU. n° 3.251.905; 3.390.207; 3.598.887 y 4.219.627. Como es bien conocido, los bloques de copolímero de disminución gradual se pueden incorporar en los copolímeros de multibloques por copolimerización de una mezcla de monómeros de dieno conjugado e hidrocarburo aromático vinílico, usando la diferencia en sus velocidades de reactividad de copolimerización. Varias patentes describen la preparación de copolímeros de multibloques que contienen bloques de copolímero de disminución gradual, incluyendo las patentes de EE.UU. n° 3.251.905; 3.639.521 y 4.208.356, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia.
- 15 Los dienos conjugados que se pueden usar para preparar los polímeros y copolímeros son los que contienen de 4 a aproximadamente 10 átomos de carbono y más en general de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, cloropreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, etc. También se pueden usar mezclas de estos dienos conjugados.
- 20 Los ejemplos de hidrocarburos aromáticos vinílicos que se pueden usar para preparar los copolímeros incluyen estireno y los diferentes estirenos sustituidos tales como o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno, alfa-metilestireno, beta-metilestireno, p-isopropilestireno, 2,3-dimetilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2-cloro-4-metilestireno, etc.
- 25 Muchos de los copolímeros descritos antes de dienos conjugados y compuestos aromáticos vinílicos están disponibles en el comercio. El peso molecular medio numérico de los copolímeros de bloques, antes de hidrogenación, es de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 500.000, o de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 300.000.
- 30 Los pesos moleculares medios de los bloques individuales en los copolímeros pueden variar dentro de ciertos límites. En la mayoría de los casos, el bloque aromático vinílico tendrá un peso molecular medio numérico del orden de aproximadamente 2000 a aproximadamente 125.000, o entre aproximadamente 4000 y 60.000. Los bloques de dieno conjugado sea antes o después de hidrogenación tendrán pesos moleculares medios numéricos del orden de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 450.000, o de aproximadamente 35.000 a 150.000.
- 35 Además, antes de hidrogenación, el contenido de vinilo de la parte de dieno conjugado en general es de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, o de aproximadamente 25% a aproximadamente 65%, en particular de 35% a 55%, cuando se desea que el copolímero de bloques modificado presente elasticidad de tipo caucho. El contenido de vinilo del copolímero de bloques se puede medir mediante resonancia magnética nuclear.
- 40 Los ejemplos específicos de copolímeros de dibloques incluyen estireno-butadieno (SB), estireno-isopreno (SI), y los derivados hidrogenados de los mismos. Los ejemplos de polímeros de tribloques incluyen estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), alfa-metilestireno-butadieno-alfa-metilestireno, y alfa-metilestireno-isopreno-alfa-metilestireno. Los ejemplos de copolímeros de bloques disponibles en el comercio útiles como adhesivos en la presente invención, incluyen los disponibles en Kraton Polymers LLC con el nombre comercial
- 45 KRATON.
- Tras hidrogenación de los copolímeros de SBS que incluyen un segmento de tipo caucho de una mezcla de isómeros 1,4 y 1,2, se obtiene un copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). Igualmente, la hidrogenación de un polímero SIS da un copolímero de bloques de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS).
- 50 La hidrogenación selectiva de los copolímeros de bloques se puede llevar a cabo por una variedad de procedimientos bien conocidos, incluyendo la hidrogenación en presencia de catalizadores tales como níquel Raney, metales nobles tales como platino, paladio, etc., y catalizadores de metales de transición solubles. Los procedimientos de hidrogenación adecuados que se pueden usar, son aquellos en los que el polímero o copolímero que contiene dieno se disuelve en un diluyente hidrocarbonado inerte tal como ciclohexano y se hidrogena por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación soluble. Dichos procedimientos se describen en las patentes de EE.UU. n° 3.113.986 y 4.226.952, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia. Dicha hidrogenación de los copolímeros de bloques se lleva a cabo de una forma y en una extensión para producir copolímeros hidrogenados selectivamente que tienen un contenido de insaturación residual en el bloque de polidieno de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20% de su contenido de insaturación
- 55

original previo a la hidrogenación.

En una realización, la parte de dieno conjugado del copolímero de bloques está al menos 90% saturada y con más frecuencia al menos 95% saturada, mientras que la parte aromática vinílica no está significativamente hidrogenada. Los copolímeros de bloques hidrogenados particularmente útiles son productos hidrogenados de los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno tal como un polímero de bloques de estireno-(etileno/propileno)-estireno. Cuando se hidrogena un copolímero de bloques de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, es conveniente que la relación de 1,2-polibutadieno a 1,4-polibutadieno en el polímero sea de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30. Cuando se hidrogena dicho copolímero de bloques, el producto resultante parece un bloque de copolímero regular de etileno y 1-buteno (EB). Como se ha indicado antes, cuando el dieno conjugado usado es isopreno, el producto hidrogenado resultante parece un bloque de copolímero regular de etileno y propileno (EP).

En el comercio están disponibles una serie de copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente en Kraton Polymers con la denominación comercial general "Kraton G". Un ejemplo es Kraton G1652 que es un tribloque de SBS hidrogenado que incluye aproximadamente 30% en peso de bloques terminales de estireno y un bloque medio que es un copolímero de etileno y 1-buteno (EB). Está disponible una versión de menor peso molecular de G1652 con la denominación Kraton G1650. Kraton G1651 es otro copolímero de bloques de SEBS que contiene aproximadamente 33% en peso de estireno. Kraton G1657 es un copolímero de dibloques de SEBS que contiene aproximadamente 13% en peso de estireno. Ese contenido de estireno es inferior que el contenido de estireno en Kraton G1650 y Kraton G1652.

En otra realización, el copolímero de bloques hidrogenado selectivamente tiene la fórmula



en la que $n=0$ o 1 ; o es de 1 a 100 ; p es 0 o 1 ; cada B antes de hidrogenación es predominantemente un bloque de hidrocarburo de dieno conjugado polimerizado que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 450.000 ; cada A es predominantemente un bloque de hidrocarburo aromático vinílico polimerizado que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 2000 a aproximadamente 115.000 ; los bloques de A constituyen de aproximadamente 5% a aproximadamente 95% en peso del copolímero; y la insaturación del bloque B es menor de aproximadamente 10% de la insaturación original. En otras realizaciones, la insaturación del bloque B se reduce tras hidrogenación a menos de 5% de su valor original, y la insaturación media del copolímeros de bloques hidrogenados se reduce a menos de 20% de su valor original.

Los copolímeros de bloques también pueden incluir polímeros funcionalizados tales como los que se pueden obtener haciendo reaccionar un reaccionante de ácido monocarboxílico o dicarboxílico olefínico alfa,beta-insaturado con copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente de hidrocarburos aromáticos vinílicos y dienos conjugados como se ha descrito antes. La reacción del reaccionante de ácido carboxílico con el copolímero de injerto-bloque se puede realizar en disoluciones o por un procedimiento en fundido en presencia de un iniciador de radicales libres.

La preparación de diferentes copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos vinílicos que se han injertado con un reaccionante ácido carboxílico se describe en una serie de patentes que incluye las patentes de EE.UU. n° 4.578.429; 4.657.970; y 4.795.782, y la descripción de estas patentes relacionada con los copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente injertados de dienos conjugados y compuestos aromáticos vinílicos, y la preparación de dichos compuestos se incorpora en la presente memoria por referencia. La patente de EE.UU. n° 4.795.782 describe y da ejemplos de la preparación de copolímeros de injerto-bloque por procedimientos en disolución y procedimientos en fundido. La patente de EE.UU. n° 4.578.429 contiene un ejemplo de injerto del polímero Kraton G1652 (SEBS) con anhídrido maleico con 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano por una reacción en fundido en una extrusora por dos tornillos.

Los ejemplos de copolímeros hidrogenados selectivamente maleinizados de estireno y butadieno disponibles en el comercio incluyen FG1901X, FG1921X y FG1924X, a menudo denominados copolímeros de SEBS hidrogenados selectivamente maleinizados. FG1901X contiene aproximadamente $1,7\%$ en peso de funcionalidad unida como anhídrido succínico y aproximadamente 28% en peso de estireno. FG1921X contiene aproximadamente 1% en peso de funcionalidad unida como anhídrido succínico y 29% en peso de estireno. FG1924X contiene aproximadamente 13% de estireno y aproximadamente 1% de funcionalidad unida como anhídrido succínico.

Los copolímeros de bloques útiles también están disponibles en Nippon Zeon Co., 2-1, Marunochi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón. Por ejemplo, Quintac 3530 está disponible en Nippon Zeon y se cree que es un copolímero de bloques lineal de estireno-isopreno-estireno.

Los polímeros elastómeros insaturados y otros polímeros y copolímeros que no son inherentemente pegajosos se pueden convertir en pegajosos cuando se mezclan con un agente de pegajosidad externo. Los agentes de pegajosidad en general son resinas hidrocarbonadas, resinas de madera, colofonias, derivados de colofonia, y similares, que cuando están presentes en concentraciones en el intervalo de aproximadamente 40% a aproximadamente 90% en peso de la composición adhesiva total, o de aproximadamente 45% a aproximadamente 85% en peso, imparten características de adhesivo sensible a la presión a la formulación adhesiva de polímero elastómero. Las composiciones que contienen menos de aproximadamente 40% en peso de aditivo de pegajosidad

en general no muestran suficiente "poder de adherencia inmediata", o adherencia inicial, para funcionar como un adhesivo sensible a la presión, y por lo tanto no son inherentemente pegajosos. Por otra parte, las composiciones con una concentración demasiado alta de aditivo de pegajosidad, en general muestran demasiado poca fuerza cohesiva para funcionar correctamente en la mayoría de las aplicaciones de uso pretendidas de construcciones hechas de acuerdo con la presente invención.

Se contempla que se puede usar cualquier agente de pegajosidad conocido por los expertos en la técnica que sea compatible con composiciones de polímero elastómero, en la presente realización de la invención. Uno de dichos agentes de pegajosidad que se ha encontrado útil es Wingtak 10, una resina politerpénica sintética que es líquida a temperatura ambiente, y vendida por la Goodyear Tire and Rubber Company de Akron, Ohio. Wingtak 95 es una resina de pegajosidad sintética también disponible en Goodyear que incluye predominantemente un polímero derivado de piperileno e isopreno. Otros aditivos de pegajosidad adecuados pueden incluir Escorez 1310, una resina hidrocarbonada alifática y Escorez 2596, una resina C₅-C₉ (alifática modificada aromática), ambas fabricadas por Exxon de Irving, Tex. Por supuesto, como pueden apreciar los expertos en la técnica, se puede usar una variedad de diferentes aditivos de pegajosidad para la práctica de la presente invención.

Además de los agentes de pegajosidad, se pueden incluir otros aditivos en los ASP para impartir las propiedades deseadas. Por ejemplo, se pueden incluir plastificantes, y se sabe que disminuyen la temperatura de transición vítrea de una composición adhesiva que contiene polímeros elastómeros. Un ejemplo de un plastificante útil es Shellflex 371, un aceite de procesado nafténico disponible en Shell Lubricants de Texas. También se pueden incluir antioxidantes en las composiciones adhesivas. Los antioxidantes adecuados incluyen Irgafos 168 e Irganox 565 disponibles en Ciba-Geigy, Hawthorne, N.Y. También se pueden incluir en los adhesivos agentes de corte tales como ceras y tensioactivos.

El adhesivo sensible a la presión se puede aplicar a partir de un disolvente, emulsión o suspensión, o como un fundido en caliente. El adhesivo se puede aplicar a la superficie interior de la película ajustable por cualquier método conocido. Por ejemplo, el adhesivo se puede aplicar por técnicas de revestimiento por boquilla, revestimiento por cortina, pulverización, inmersión, laminado, grabado o flexográfica. El adhesivo se puede aplicar a la capa opacificante en una capa continua, una capa discontinua o con un patrón.

La superficie exterior de impresión del papel puede tener la superficie tratada para mejorar la imprimibilidad del sustrato de papel. Por ejemplo, se puede aplicar al papel un revestimiento en la superficie tal como arcilla y un adhesivo tal como almidón. En una realización, se puede aplicar un revestimiento fino de la composición de revestimiento opacificante descrita en la presente memoria a la superficie de impresión del papel.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dirigen solo a ilustrar métodos y realizaciones de acuerdo con la invención, y como tales no deben considerarse como limitaciones impuestas a las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Se prepara como sigue una composición de revestimiento opacificante transparente que incluye los ingredientes listados en la tabla 1:

Tabla 1

Ingrediente	% en peso
Dispersión de poliuretano NEOREZ R-563: dispersión de poliéter-uretano alifático, 35,5% de sólidos)	94,5
Sílice Micloid ML 644 (100% de sólidos)	0,5
Emulsión cera parafínica- polietilénica Michem® Lube 135	5,0

La composición de revestimiento se aplica sobre un sustrato de papel. El revestimiento se seca a una temperatura de aproximadamente 90°C y a una velocidad de línea de aproximadamente 120 metros/minuto para formar una capa opacificante. El peso del revestimiento seco de la capa opacificante es aproximadamente 2,0 g/m².

Ejemplo 2

Se prepara como sigue una composición de revestimiento opacificante blanca que incluye los ingredientes listados en la tabla 2:

Tabla 2

Ingrediente	% en peso
Dispersión de poliuretano NEOREZ R-563: dispersión de poliéter-uretano alifático, 35,5% de sólidos)	74,5
Sílice Micloid ML 644 (100% de sólidos)	0,5
Emulsión de cera parafínica- polietilénica Michem® Lube 135	5,0
Pigmento blanco (TiO ₂)	20,0

La composición de revestimiento se aplica sobre un sustrato de papel. El revestimiento se seca a una temperatura de aproximadamente 90°C y a una velocidad de línea de aproximadamente 120 metros/minuto para formar una capa opacificante. El peso del revestimiento seco de la capa opacificante es aproximadamente 5,0 g/m².

5 Ejemplo 3

Se prepara como sigue una composición de revestimiento opacificante transparente que incluye los ingredientes listados en la tabla 3:

Tabla 3

Ingrediente	% en peso
Dispersión de poliuretano NEOREZ R-563: dispersión de poliéter-uretano alifático, 35,5% de sólidos)	95,0
Emulsión de cera parafínica- polietilénica Michem® Lube 135	5,0

10 La composición de revestimiento se aplica sobre un sustrato de papel. El revestimiento se seca a una temperatura de aproximadamente 90°C y a una velocidad de línea de aproximadamente 120 metros/minuto para formar una capa opacificante. El peso del revestimiento seco de la capa opacificante es aproximadamente 2,0 g/m².

Ejemplo 4

Se prepara como sigue una composición de revestimiento opacificante blanca que incluye los ingredientes listados en la tabla 4:

15

Tabla 4

Ingrediente	% en peso
Dispersión de poliuretano NEOREZ R-563: dispersión de poliéter-uretano alifático, 35,5% de sólidos)	74,9
Emulsión de cera parafínica- polietilénica Michem® Lube 135	5,0
Pigmento blanco (TiO ₂)	20,1

La composición de revestimiento se aplica sobre un sustrato de papel. El revestimiento se seca a una temperatura de aproximadamente 90°C y a una velocidad de línea de aproximadamente 120 metros/minuto para formar una capa opacificante. El peso del revestimiento seco de la capa opacificante es aproximadamente 5,0 g/m².

20 Se aplica un material compuesto de etiqueta construido a partir de un sustrato de papel que tiene una capa opacificante aplicada al mismo y una capa de adhesivo sensible a la presión, por métodos convencionales a una botella de vino. Tras inmersión en agua, el material compuesto de etiqueta retiene suficiente opacidad para proporcionar una etiqueta útil para aplicaciones en mojado.

25 Aunque la invención se ha explicado en relación con realizaciones, debe entenderse que diferentes modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la técnica tras la lectura de la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención descrita en el presente documento se pretende que cubra dichas modificaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, y cubra las variaciones insustanciales de la misma.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un material compuesto de etiqueta que comprende:
- un sustrato de papel que tiene una superficie superior de impresión y una superficie inferior;
- 5 una capa opacificante que cubre la superficie inferior del sustrato de papel, la capa opacificante formada a partir de una composición de revestimiento que comprende (a) al menos un poliéter-poliuretano alifático dispersable en agua; y (b) al menos una cera; y
- una capa de adhesivo adherida a la capa opacificante.
- 2.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 1, en el que la superficie superior de impresión está tratada en la superficie para mejorar su imprimibilidad.
- 10 3.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 1 o 2, en el que el poliéter-poliuretano alifático comprende el producto de reacción de un componente de poliisocianato alifático y un componente de poliéter-poliol.
- 4.- El material compuesto de etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de revestimiento comprende además partículas de sílice dispersables en agua.
- 15 5.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 4, en el que las partículas de sílice tienen una superficie específica mayor de 200 m²/g.
- 6.- El material compuesto de etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cera comprende una emulsión acuosa aniónica de cera.
- 7.- El material compuesto de etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cera comprende una mezcla de cera parafínica y cera polietilénica.
- 20 8.- El material compuesto de etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de revestimiento comprende además un pigmento.
- 9.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 8, en el que el pigmento comprende TiO₂.
- 10.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento comprende (a) de aproximadamente 70% a aproximadamente 98% en peso de al menos un poliéter-poliuretano alifático dispersable en agua; y (b) de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de al menos una cera.
- 25 11.- El material compuesto de etiqueta de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el adhesivo comprende un adhesivo sensible a la presión.
- 12.- El material compuesto de etiqueta de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el adhesivo comprende un adhesivo termoactivable.
- 30 13.- El material compuesto de etiqueta de la reivindicación 10, que además comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso de partículas de sílice dispersables en agua.

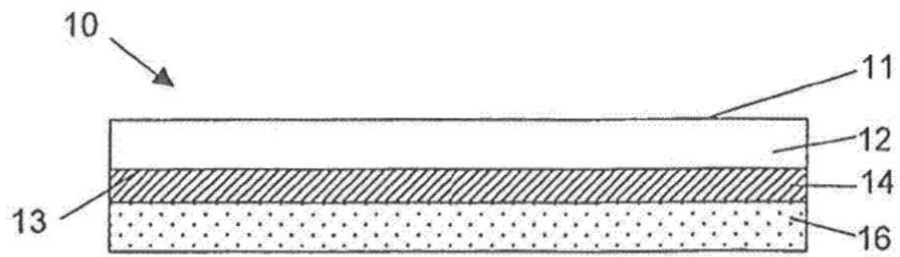


FIG. 1