

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 403 603**

(51) Int. Cl.:

A01N 25/08

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2004 E 04795374 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 1677595**

(54) Título: **Materiales compuestos, películas, soportes de etiquetas y etiquetas antimicrobianas**

(30) Prioridad:

24.10.2003 US 514214 P

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

20.05.2013

(73) Titular/es:

**avery dennison corporation (100.0%)
150 north orange grove boulevard
pasadena, ca 91103 , us**

(72) Inventor/es:

**HARTMAN, WILLIAM, G. y
KO, CHAN, U.**

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 403 603 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

Materiales compuestos, películas, soportes de etiquetas y etiquetas antimicrobianas.

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al uso de materiales compuestos antimicrobianos para preparar soportes de etiquetas y etiquetas que proporcionen una liberación controlada de gas dióxido de cloro.

Antecedentes de la invención

Se sabe que el dióxido de cloro es un desinfectante así como un agente oxidante fuerte. Las propiedades bactericidas, algicidas, fungicidas, blanqueantes y desodorizantes del dióxido de cloro son también bien conocidas.

Se ha reconocido que el dióxido de cloro gaseoso en bajas concentraciones tales como hasta aproximadamente 1000 ppm es útil para el tratamiento de olores y microbios. Así, el dióxido de cloro se usa normalmente como desinfectante o fumigante en varias aplicaciones y entornos. El dióxido de cloro es particularmente útil para el control de microbios y/o desodorantes orgánicos en y alrededor de productos alimenticios durante y después del proceso de envasado. Se ha informado que el dióxido de cloro funciona sin la formación de productos secundarios indeseables tales como cloraminas o compuestos orgánicos clorados que pueden producirse cuando se utiliza cloro elemental.

Por ejemplo, puede mantenerse una baja concentración de gas dióxido de cloro en contacto con un producto fresco durante el transporte desde la granja al distribuidor local reduciendo de este modo la velocidad de deterioro del producto. Además, se considera que el gas dióxido de cloro es seguro en el contacto con seres humanos a las bajas concentraciones que son efectivas para desodorizar y para la mayoría de las aplicaciones antimicrobianas.

El gas dióxido de cloro puede ser tóxico para los seres humanos en concentraciones mayores que aproximadamente 1000 ppm, y puede ser explosivo en concentraciones superiores a 0,1 atmósferas. Por lo tanto, el gas dióxido de cloro no se fabrica y transporta a presión como otros gases industriales, y los métodos tradicionales de fabricación in situ no sólo requieren un equipamiento caro sino también un alto grado de experiencia de los operadores para evitar que se generen concentraciones peligrosamente altas.

Se ha sugerido que el dióxido de cloro, el cual es útil para el tratamiento de olores y microbios, puede ser generado a partir de cloritos de metales tales como clorito de sodio, y se han sugerido composiciones que comprenden mezclas de cloritos de metales y otros materiales sólidos en las que el gas dióxido de cloro puede ser generado en condiciones controladas a bajas concentraciones. Por ejemplo, se ha sugerido que tales mezclas de cloritos y materiales sólidos pueden mantenerse durante un período de tiempo extendido sin generación de dióxido de cloro hasta que se expongan a un agente activador tal como agua, y cuando se exponen a agua las composiciones proporcionan una liberación controlada y sostenida de gas dióxido de cloro. Por consiguiente, tales composiciones pueden prepararse por adelantado y almacenarse en condiciones secas sin la liberación prematura de gas dióxido de cloro. De esta manera, se evita el requisito de personal especializado para preparar el dióxido de cloro in situ y se aumenta la vida durante el almacenamiento.

La patente de EE.UU. 6.077.495 describe un método, composición y sistema para generar gas dióxido de cloro de una manera de liberación controlada combinando al menos un clorito de metal y un material sólido hidrófilo el cual reacciona con el clorito de metal en presencia de vapor de agua, pero no reacciona con el clorito de metal en ausencia sustancial de agua líquida o de vapor de agua, para producir gas dióxido de cloro en una cantidad sostenida de aproximadamente 0,01 a 1000 ppm.

La patente de EE.UU. 5.631.300 describe un procedimiento para preparar un material compuesto para prevenir el crecimiento de bacterias, mohos, hongos y virus disolviendo una sal de clorito en un material orgánico hidrófilo, y mezclando a continuación el material hidrófilo con un material hidrófobo que contiene un agente de liberación ácido.

La patente de EE.UU. 5.914.120 describe un material compuesto para controlar la contaminación bacteriana que comprende un material hidrófilo que contiene un alfa-amino éter, un alfa-amino alcohol o un alfa-amino éster y una sal de clorito, y un material hidrófobo que contiene un agente de liberación ácido. La patente de EE.UU. 5.980.826 describe un método para retardar la contaminación bacteriana, fungica y vírica y el crecimiento de mohos sobre la superficie de un material y/o desodorizar el material tratando una superficie con un material compuesto que no libere dióxido de cloro en ausencia de humedad, y exponiendo seguidamente la superficie tratada a humedad para liberar dióxido de cloro desde el material compuesto a la atmósfera que rodea el material. Los materiales compuestos que se describen en la patente de EE.UU. 5.980.826 comprenden un material hidrófilo que contiene aniones clorito y un material hidrófobo que contiene un agente de liberación ácido.

La solicitud publicada de patente de EE.UU. 2003/0021819 A1 describe composiciones y métodos para desinfectar y desodorizar un área de tratamiento con una composición que produce dióxido de cloro, la cual comprende una mezcla de silicato de calcio amorfo, una sal de clorito y un agente activador, en la que el agente activador incluye un ácido. Las composiciones que producen dióxido de cloro pueden envasarse como un comprimido, bolsita permeable o parche permeable unido a una bolsa de plástico. Las composiciones generan dióxido de cloro cuando son expuestas a la humedad.

Compendio de las realizaciones

La invención se refiere a un soporte adhesivo de etiquetas que comprende:

(A) Un sustrato tipo película de polímero que comprende un terpolímero preparado a partir de una mezcla que comprende (i) una olefina, (ii) al menos un comonómero copolimerizable seleccionado de ácidos o ésteres orgánicos etilénicamente insaturados, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, y mezclas de los mismos, y (iii) monóxido de carbono, teniendo dicho sustrato una primera superficie y una segunda superficie, y

(B) Una capa adhesiva subyacente a la segunda superficie del sustrato, en donde el sustrato, o la capa adhesiva, o tanto el sustrato como la capa adhesiva contienen una composición antimicrobiana la cual comprende al menos un clorito de metal y al menos un material inorgánico hidrófilo capaz de reaccionar con el clorito de metal cuando se exponen a agua.

Los soportes adhesivos de etiquetas y las etiquetas adhesivas de la presente invención son efectivos para generar cantidades deseables de gas dióxido de cloro en un período de tiempo deseable cuando se exponen a agua o a vapor de agua. Las etiquetas son útiles para liberar gas dióxido de cloro para impedir o retardar el crecimiento microbiano dentro de una atmósfera o dentro de una envoltura durante un período de tiempo sostenido. Las etiquetas pueden utilizarse para controlar el crecimiento microbiano en frutas tales como fresas contenidas en un envase. En una realización particular de la presente invención se usa una etiqueta adhesiva para suministrar una composición antimicrobiana a un recipiente envase. En otra realización, los soportes de etiquetas y las etiquetas de la invención pueden usarse para esterilizar objetos tales como biberones, dispositivos médicos, etc.

Descripción de las realizaciones

En una realización, la invención se refiere a soportes de etiquetas que comprenden un material compuesto antimicrobiano el cual comprende una mezcla de:

(A) Un terpolímero preparado a partir de una mezcla que comprende (i) una olefina, (ii) al menos un comonómero copolimerizable seleccionado de ácidos o ésteres orgánicos etilénicamente insaturados, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, y mezclas de dos o más de los mismos, y (iii) monóxido de carbono, teniendo dicho sustrato una primera superficie y una segunda superficie, y

(B) Una composición antimicrobiana la cual comprende al menos un clorito de metal y al menos un material hidrófilo capaz de reaccionar con el clorito de metal cuando se exponen a agua.

En otra realización, el material compuesto puede comprender una mezcla de 10% a aproximadamente 90% en peso del terpolímero (A) y de aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso de la composición antimicrobiana (B). En aún otra realización, el material compuesto antimicrobiano puede comprender de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% del terpolímero (A) y de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% en peso de la composición antimicrobiana (B).

Los terpolímeros que se utilizan en los soportes de etiquetas de la presente invención son terpolímeros derivados de una mezcla de (i) una olefina, (ii) al menos un comonómero polimerizable seleccionado de ácidos, o ésteres, orgánicos etilénicamente insaturados, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, y mezclas de los mismos, y (iii) monóxido de carbono. En una realización, el terpolímero comprende el producto de polimerización obtenido de una mezcla que comprende de aproximadamente 40% a aproximadamente 80% en peso de la olefina (i); de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% en peso del comonómero (ii) y de aproximadamente 3% a aproximadamente 30% en peso de monóxido de carbono. En otra realización, el terpolímero se prepara a partir de una mezcla que comprende de aproximadamente 55% a aproximadamente 76% en peso de la olefina (i); de aproximadamente 10% a aproximadamente 35% en peso del comonómero (ii); y de aproximadamente 3 a aproximadamente 15% en peso de monóxido de carbono.

En una realización, los terpolímeros se preparan a partir de mezclas que comprenden (i) una olefina, (ii) al menos un ácido o éster acrílico o ácido o éster metacrílico; y (iii) monóxido de carbono. En aún otra realización, el terpolímero se prepara a partir de una mezcla que comprende (i) una olefina, (ii) al menos un éster de vinilo de un ácido carboxílico saturado; y (iii) monóxido de carbono.

Las olefinas que se utilizan para preparar los terpolímeros son en general alfa olefinas que contienen, por ejemplo, de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales olefinas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, etc. En una realización, la olefina es etileno.

Los ácidos o ésteres orgánicos etilénicamente insaturados útiles como los comonómeros copolimerizables incluyen ácidos mono o dicarboxílicos insaturados que contienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y ésteres de tales ácidos mono o dicarboxílicos insaturados. Los ésteres de alquilo de tales ácidos orgánicos mono y dicarboxílicos insaturados son particularmente útiles, y el grupo alquilo puede contener de 1 a aproximadamente 10 ó más átomos de carbono. En una realización, el grupo alquilo es un grupo n-alquilo. En aún otra realización, los ésteres de ácidos carboxílicos orgánicos etilénicamente insaturados son ésteres de ácidos

monocarboxílicos tales como acrilatos de alquilo en los que el grupo alquilo es un grupo n-alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales acrilatos incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de hexilo, etc.

- 5 Los ésteres de vinilo que pueden ser utilizados en la formación de los terpolímeros útiles en la presente invención incluyen ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados. En una realización, el grupo ácido utilizado para formar los ésteres de vinilo contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Ejemplos específicos de ésteres de vinilo útiles incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, etc. En una realización, el éster de vinilo es acetato de vinilo.
- 10 Los terpolímeros pueden prepararse mediante procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Las patentes de EE.UU. 3.780.140, 3.684.778 y WO 90/13600 describen procedimientos y equipamientos útiles en la preparación de los terpolímeros. Brevemente, la olefina (particularmente etileno), el monóxido de carbono y el comonómero son alimentados de manera continua a un depósito a presión agitado. Mediante una línea separada se alimenta al depósito un iniciador de radicales libres. El flujo de monómeros se ajusta para dar relaciones molares constantes, y la velocidad de alimentación es la misma que la velocidad de descarga del polímero y de los monómeros sin convertir del reactor. Se permite una tolerancia para las diferentes velocidades de polimerización de los diversos comonómeros. El iniciador de polimerización puede ser un peróxido comercial, y también puede introducirse en el reactor con los monómeros de la alimentación una pequeña cantidad de un telógeno (agente de transferencia de cadena) para controlar el peso molecular.
- 15 Terpolímeros útiles basados en etileno, acrilato de n-butilo y monóxido de carbono están disponibles en DuPont con la designación comercial general Elvaloy. Por ejemplo, Elvaloy HP441 es un terpolímero de etileno/acrilato de n-butilo/monóxido de carbono que contiene aproximadamente 30% en peso de acrilato de n-butilo y aproximadamente 10% en peso de monóxido de carbono. Otros ejemplos de tales polímeros disponibles en DuPont incluyen Elvaloy HP661, HP662 y HP771.
- 20 Terpolímeros útiles basados en etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono también están disponibles con la designación comercial general Elvaloy. Por ejemplo, Elvaloy 742 es un terpolímero de etileno, aproximadamente 28% en peso de acetato de vinilo y aproximadamente 9% en peso de monóxido de carbono. Se ha identificado que Elvaloy 4924 tiene un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 21% y un contenido de monóxido de carbono de aproximadamente 8%. Otro ejemplo de estos terpolímeros basados en etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono es Elvaloy 741.
- 25 30 Además de los terpolímeros anteriormente descritos, los materiales compuestos antimicrobianos pueden, en algunas realizaciones, contener otros polímeros tales como polímeros de estireno y/o polímeros de uretano. En alguna realización, los materiales compuestos pueden comprender mezclas del terpolímero y de los polímeros de estireno o uretano en las que la relación en peso de terpolímero a otro(s) polímero(s) es de 1:0 a aproximadamente 1:1.
- 35 Los polímeros de estireno que pueden ser utilizados en los materiales compuestos incluyen homopolímeros así como copolímeros de estireno y estireno sustituido tales como alfa-metil estireno. Un ejemplo de un homopolímero de estireno útil es Styron 615 APR el cual está disponible en Dow Plastics. Este poliestireno se caracteriza por tener un peso específico de aproximadamente 1,040 (ASTM D792) y un índice de fluidez de la masa fundida (ASTM D1238) de 14,00 g/10 min. En la presente invención pueden utilizarse una variedad de copolímeros y terpolímeros de estireno, y éstos incluyen acrilonitrilo-buteno-estireno (ABS); copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN); estireno butadieno (SB); estireno-anhídrido maleico (SMA); estireno-isopreno-estireno (SIS); estireno-metacrilato de metilo (SMMA); etc. Los terpolímeros útiles incluyen una variedad de terpolímeros SBS y SIS disponibles en KRATON Polymers, Houston, Texas, con la designación comercial general KRATON Polymers. Ejemplos específicos de polímeros útiles de KRATON Polymers incluyen Kraton D1101, un terpolímero SBS lineal, y Kraton D1107 P, un terpolímero SIS lineal. Otro copolímero de estireno útil es KR-10 de Philipps Petroleum Company, y se cree que KR-10 es un copolímero de estireno con 1,3-butadieno.
- 40 45 Los materiales compuestos también pueden comprender al menos un poliuretano, y los poliuretanos incluyen poliuretanos alifáticos así como poliuretanos aromáticos. Los poliuretanos son típicamente los productos de reacción de (A) un poliisocianato que al menos tiene dos funcionalidades isocianato (-NCO) por molécula, con (B) al menos un grupo reactivo con los isocianatos tal como un poliol que al menos tiene dos grupos hidroxí o una amina. Los poliisocianatos adecuados incluyen oligómeros y monómeros diisocianato.
- 50 55 En una realización, los poliuretanos útiles incluyen poliéster poliuretanos aromáticos, poliéster poliuretanos alifáticos, poliéster poliuretanos aromáticos, poliéster poliuretanos alifáticos, policaprolactama poliuretanos aromáticos, y policaprolactama poliuretanos alifáticos. Los poliuretanos particularmente útiles incluyen poliéster poliuretanos aromáticos, poliéster poliuretanos alifáticos, poliéster poliuretanos aromáticos, y poliéster poliuretanos alifáticos. Ejemplos de poliuretanos útiles y comercialmente disponibles incluyen una variedad de poliuretanos termoplásticos disponibles en Noveon, Inc., con la designación general Estane. Ejemplos particulares incluyen Estane 5701 F1 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliésteres; Estane 5702 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliésteres; Estane 5703 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliésteres; Estane 5707 F1 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en

poliésteres; Estane 5712 F30 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliésteres; Estane 5713 F2 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliésteres; Estane 5714 F1 el cual es un polímero tipo poliuretano aromático basado en poliéteres y Estane 58213 NAT el cual es un poliuretano termoplástico basado en poliésteres.

- 5 Poliuretanos útiles también están disponibles en otras fuentes comerciales tales como en Avecia con la designación comercial NeoRez y en Noveon con la designación Sancure. Ejemplos de otros poliéter poliuretanos alifáticos comercialmente disponibles incluyen Sancure 2710®, Sancure 878®, NeoRez R-600, NeoRez R-966 y NeoRez 967. Ejemplos de poliéster poliuretanos comercialmente disponibles incluyen Sancure 2060 (poliéster poliuretano),
10 Sancure 2255 (poliéster poliuretano), Sancure 815 (poliéster poliuretano), Sancure 878 (poliéter poliuretano), y Sancure 861 (poliéter poliuretano), NeoRez R-974 (poliéster poliuretano), NeoRez R-981 (poliéster poliuretano), y NeoRez R-970 (poliéter poliuretano).

Las composiciones antimicrobianas que son útiles en los soportes adhesivos de etiquetas y en las etiquetas adhesivas de la presente invención comprenden al menos un clorito de metal y al menos un material inorgánico hidrófilo capaz de reaccionar con el clorito de metal cuando se exponen a agua. En una realización, la composición antimicrobiana está exenta de materiales hidrófobos. Para preparar las composiciones antimicrobianas pueden utilizarse una variedad de cloritos de metal, incluyendo cloritos de metales alcalinos, cloritos de metales alcalino-térreos y cloritos de metales de transición. En una realización, los cloritos de metal son cloritos de metales alcalinos tales como clorito de sodio y clorito de potasio. En otra realización, pueden emplearse cloritos de metales alcalino-térreos y ejemplos de tales cloritos incluyen clorito de bario, clorito de calcio y clorito de magnesio.

- 20 Los cloritos de metal están disponibles en una diversidad de fuentes comerciales. Clorito de sodio en escamas grado técnico (80%) está disponible en Acros, Aldrich Chemical Co., y Alfa Aser. Clorito de calcio y clorito de potasio están disponibles en T.J. Baker Co., y en Aldrich Chemical Co., respectivamente. En general, estos cloritos comerciales se secan (por ej., a 300°C durante 3 horas) y se enfrián antes de su uso.

- 25 En las composiciones antimicrobianas utilizadas en la presente invención pueden estar incluidos una variedad de materiales hidrófilos. En una realización, el material hidrófilo es un material hidrófilo inorgánico sólido seco. En aún otra realización, el material hidrófilo inorgánico sólido seco utilizado en la preparación de las composiciones antimicrobianas es un material inorgánico hidrófilo acidificado el cual se produce a un pH de no más que aproximadamente 10,5 cuando se mide la porción acuosa de una mezcla al 30 por ciento en peso de ese material en agua desionizada. En otras realizaciones, los materiales hidrófilos inorgánicos sólidos útiles en la presente invención
30 pueden producir un pH de menos que 9 ó incluso menos que 7. Ejemplos de materiales hidrófilos inorgánicos sólidos secos adecuados para reaccionar con el clorito de metal incluyen zeolitas sintéticas tales como zeolita A, zeolita Z, zeolita Y y mordenita; zeolitas naturales tales como chabazita y clinoptilolita; arcillas hidratadas, tales como bentonita, caolín, atapulgita y haloisita; arcillas calcinadas, tales como metacaolín, caolín fase espinela, bentonita calcinada, haloisita calcinada y atapulgita calcinada; zeolitas sintéticas acidificadas, tales como zeolita A, zeolita B,
35 zeolita C y mordenita que han sido puestas en contacto con una o más disoluciones ácidas que contienen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico u otro compuesto ácido (por ej., cloruro de calcio) de modo que el pH de la fase acuosa resultante de la mezcla sea inferior a 10,5; zeolitas naturales acidificadas tales como chabazita y clinoptilolita; arcillas hidratadas acidificadas, tales como bentonita, caolín, atapulgita y haloisita que han sido puestas en contacto con una o más disoluciones ácidas que contienen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico u otros
40 compuestos ácidos (por ej., cloruro de lantano) de modo que el pH de la fase acuosa resultante de la mezcla sea inferior a 10,5; arcillas calcinadas acidificadas, tales como metacaolín, caolín fase espinela, bentonita calcinada, haloisita calcinada y atapulgita calcinada que han sido puestas en contacto con una o más disoluciones ácidas que contienen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico u otro compuestos ácidos (por ej., ácido acético) de modo que el pH de la fase acuosa resultante de la mezcla sea inferior a 10,5; sales, tales como sulfato de aluminio, sulfato
45 de magnesio, carbonato de calcio y particularmente sales ácidas delicuentes, tales como cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de litio, y nitrato de magnesio; ácidos sólidos, tales como ácido bórico, ácido tartárico y ácido cítrico; anhídridos de ácidos orgánicos tales como anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico y anhídrido glutárico; y mezclas de dos o más de los mismos.

- 50 En una realización, el material hidrófilo comprende microesferas de metacaolín. Cuando se usa en la presente memoria, el término "microesferas" se refiere a partículas nominalmente esféricas que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 50 a 100 micrómetros. Las microesferas de metacaolín están sustancialmente compuestas de metacaolín y pueden prepararse mediante los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. 6.077.495.

- 55 El polvo de metacaolín tiene una baja superficie específica, tal y como se mide mediante el método BET. Así, la microporosidad es mínima. Sin embargo, cuando se suministra en forma de microesferas secadas por atomización, la superficie específica permanece baja pero se crean huecos y las microesferas tienen un apreciable contenido de poros grandes (huecos). Se hace referencia a la patente de EE.UU. No. 4.214.978, Kennedy et al. Como se describe en ésta y otras patentes, la superficie específica (BET, usando nitrógeno) está típicamente entre 10 y 15 m²/g pero el volumen total de poros (que refleja los huecos) está en el intervalo de 0,06 cc/g a 0,09 cc/g. Las microesferas producen un pH ácido en la porción líquida de una suspensión acuosa de microesferas.

- Las microesferas de metacaolín pueden prepararse secando por atomización una suspensión acuosa de arcilla caolín blanca hidratada de Georgia que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 28-44% y una distribución del tamaño de partícula de aproximadamente 80% en peso menor que un micrómetro, y dispersando hasta 2% en peso de la arcilla secada en una disolución de 25% al 30% de un silicato de sodio que tenga una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,0 a 3,3 usando un equipo de secado por atomización de ruedas para producir aglomerados esféricos de caolín que tengan un tamaño medio de partícula de aproximadamente 70 micrómetros. Los aglomerados se calcinan en un calcinador rotatorio durante un tiempo y a una temperatura suficientes para convertir sustancialmente todo el caolín hidratado en metacaolín (por ej., una hora a 700°C).
- Pueden prepararse microesferas de arcilla caolín que son calcinadas a través de la exotermia característica del caolín de una manera similar al procedimiento para preparar microesferas de metacaolín anteriormente descrito, excepto que la temperatura de calcinación es más alta (por ej., una hora a 1.000°C). La arcilla de caolín hidratado experimenta la transformación exotérmica característica a la fase de espinela bien conocida del caolín sin la formación de una cantidad sustancial de mullita. El material resultante se llama "microesfera fase espinela".
- Pueden prepararse microesferas de metacaolín tratadas con un ácido aplicando un ácido mineral tal como ácido sulfúrico por pulverización u otros medios que no alteren significativamente la forma física de las microesferas. Esto puede seguirse por secado a temperaturas por debajo de las que se descompondría cualquier sal de aluminio generada. Por ejemplo, pueden prepararse microesferas de metacaolín tratadas con un ácido impregnando aproximadamente 300 gramos de microesferas de metacaolín preparadas como antes con 280 gramos de disolución de ácido sulfúrico 2,16 N, secando a 100°C y calcinando a 350°C durante 3 horas.
- La cantidad del clorito de metal y del material hidrófilo en las composiciones antimicrobianas dependerá de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, la cantidad de gas dióxido de cloro deseada para una aplicación particular, la basicidad del clorito de metal, y la acidez del material hidrófilo. En general, debe incluirse suficiente clorito de metal en el material compuesto para dar la velocidad de liberación deseada. En una realización, la relación en peso de clorito de metal a material hidrófilo está en el intervalo de aproximadamente 0,001:1 a 0,25:1 ó de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,2:1. Un ejemplo de una composición para producir una relación de liberación lenta de larga duración es una mezcla de aproximadamente 5% en peso de un clorito de metal, 10% en peso de clorito de calcio clorado y 85% en peso de microesferas de metacaolín tratadas con un ácido.
- Las composiciones antimicrobianas usadas en la presente invención pueden opcionalmente contener otros materiales. En una realización, las composiciones pueden contener al menos un desecante que absorba agua para minimizar o eliminar la producción inicial de gas dióxido de cloro debida al vapor de agua residual presente en la atmósfera o en los sólidos cuando se prepara la composición. Los desecantes adecuados incluyen cloruro de calcio activado, sulfato de calcio activado, zeolita X activada, zeolita A activada, arcilla bentonita activada, gel de sílice activado, atapulgita activada y mezclas de los mismos. El término "activado(a)" quiere decir que el material particular ha sido sustancialmente deshidratado calentando a una temperatura elevada. Por ejemplo, puede prepararse un material activado calentando a 300°C durante aproximadamente una hora. La cantidad total de desecante incluida en las composiciones antimicrobianas usadas en la presente invención puede variar dependiendo de varios factores tales como la humedad del ambiente y la permeabilidad al agua del material de envasado usado para que contenga a la composición antimicrobiana. En una realización, el desecante puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 25% en peso basada en el peso total de la mezcla.
- La composición antimicrobiana que comprende un clorito de metal y un material hidrófilo inorgánico puede formularse de varias formas. Un método es preparar, en una atmósfera seca, una mezcla física íntima de polvos finos de ambos constituyentes que tengan tamaños de partícula preferiblemente por debajo de aproximadamente 200 μm . Pueden usarse partículas mayores y en ciertos casos puede conseguirse una menor velocidad de liberación de gas dióxido de cloro.
- La mezcla también puede formarse combinando uno de los constituyentes en forma líquida con el o los otros constituyentes. Por ejemplo, puede combinarse una suspensión de un polvo fino de microesferas de metacaolín calcinadas en un líquido no polar, como dodecano, con el clorito de metal. La mezcla se seca a continuación para separar el líquido no polar. Si se usa agua como líquido, entonces la mezcla debe secarse rápidamente en una extensión suficiente para impedir una liberación excesiva de gas dióxido de cloro.
- Como se mencionó anteriormente, las composiciones antimicrobianas útiles en una realización de la invención pueden prepararse mediante los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.077.495. En los ejemplos 1 y 7 de esta patente se ilustran métodos específicos para preparar una composición antimicrobiana basada en microesferas de metacaolín. Composiciones antimicrobianas que comprenden un clorito de metal y un material hidrófilo capaz de reaccionar con el clorito cuando se exponen a agua están comercialmente disponibles en Engelhard Corporation con la designación comercial Aseptrol. Ejemplos específicos incluyen Aseptrol 7.05F, en el que se cree que el material hidrófilo son microesferas de metacaolín, y Aseptrol 1.05.
- Los materiales compuestos antimicrobianos de la presente invención pueden obtenerse, en una realización, preparando una disolución del terpolímero (y, opcionalmente un polímero de estireno y/o el polímero de uretano en

un disolvente orgánico volátil), y seguidamente añadir la composición antimicrobiana a la disolución para formar una mezcla homogénea.

Cuando el terpolímero y/o el polímero de uretano y el polímero de estireno opcionales no son mutuamente solubles en un disolvente, se preparan disoluciones separadas del terpolímero y de los polímeros opcionales en disolventes orgánicos adecuados, y a continuación las disoluciones se mezclan antes de que se añada el material compuesto antimicrobiano. El disolvente puede separarse subsiguientemente. Alternativamente, el material compuesto puede prepararse mezclando en seco el terpolímero de estireno, los polímeros de estireno y/o uretano opcionales, y la composición antimicrobiana.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de algunos materiales compuestos antimicrobianos.

10 Ejemplo A

Se prepara una disolución disolviendo 100 g de Elvaloy 742 (DuPont) en 244,83 g de tolueno. Se añade a la disolución con agitación Aseptrol 7.05F (100 g). La mezcla se agita durante 30 minutos para dar una mezcla homogénea. La viscosidad de la mezcla es 4360 mPa·s (4360 cps).

Ejemplo B

15 Se prepara una disolución disolviendo 10,43 g de Elvaloy HP661 (DuPont) en 59,13 g de tolueno. Se añaden a esta disolución con agitación 10,44 g de Aseptrol 7.05F en polvo. La mezcla se agita durante 30 minutos adicionales para dar una mezcla uniforme.

Ejemplo C

20 Se prepara una primera disolución disolviendo 8,27 g de Elvaloy 742 en 27,66 g de tolueno y se prepara una segunda disolución disolviendo 8,27 g de Styron 615 en 19,28 g de tolueno. Las dos disoluciones se combinan, y se añaden lentamente a la mezcla 16,53 g de Aseptrol 7.05F en polvo. La mezcla se agita durante 30 minutos adicionales para formar una mezcla uniforme.

Ejemplo D

25 Se prepara una primera disolución disolviendo 6,67 g de Elvaloy HP661 en 37,8 g de tolueno y se prepara una segunda disolución disolviendo 6,67 g de Styron 615 en 15,56 g de tolueno. Las dos disoluciones se combinan, y se añaden lentamente a la mezcla 13,37 g de Aseptrol 7.05F en polvo. La mezcla se agita durante 30 minutos adicionales para dar una mezcla uniforme.

30 Los materiales compuestos antimicrobianos de la presente invención pueden conformarse en películas que tengan un espesor de 2,5 – 510 µm (0,1 – 20 mils) ó 13 - 250 µm (0,5 – 10 mils). Las películas también pueden caracterizarse por tener un peso de revestimiento de aproximadamente 25 a aproximadamente 600 g/m² o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/m².

35 Las películas pueden prepararse, en una realización, preparando una mezcla de las composiciones antimicrobianas en una disolución o disoluciones del terpolímero (y de los polímeros de estireno o uretano opcionales) como se describió anteriormente, y seguidamente moldeando o revistiendo la mezcla sobre un protector antiadherente de silicona cuando el revestimiento se seca a una temperatura elevada para separar el disolvente o los disolventes. Despues de secar, la película puede retenerse sobre el protector antiadherente para usar en las aplicaciones pretendidas como se describe en la presente memoria. Alternativamente, las películas pueden prepararse por extrusión de la masa fundida de una mezcla vía seca del terpolímero y de las composiciones antimicrobianas anteriormente descritas. Las películas pueden usarse tal y como se producen (es decir, no orientadas) o las películas pueden ser mono o biaxialmente orientadas por estiramiento a una temperatura elevada seguido por recocido (termofijado) a una temperatura más elevada. Tales procedimientos de orientación son conocidos por los expertos en la técnica.

45 En una realización, parece que es una ventaja preparar las películas antimicrobianas por moldeo con disolventes sobre un protector antiadherente y secar el revestimiento para formar la película. Las películas preparadas de esta manera contienen una cantidad significativa de las partículas de la composición antimicrobiana en la superficie de la partícula formando así una superficie rugosa similar al papel de lija. Para tales películas se observa una liberación mejorada de dióxido de cloro cuando se comparan con películas similares formadas por extrusión.

50 Ejemplos no limitantes de técnicas de revestimiento incluyen el revestimiento por extrusión con tobera de ranura lineal, cuchillo de aire, cepillado, cortina, extrusión, cuchilla, cuchillo flotante, huecograbado, rodillo de transferencia, cuchilla sobre manta, cuchilla sobre rodillo, huecograbado offset, rodillo inverso, rodillo de alisado en sentido inverso, rodillo de barra y compresión. Los materiales compuestos antimicrobianos de la presente invención que contienen uno o más disolventes pueden aplicarse al protector antiadherente a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, y los revestimientos pueden someterse a mayores temperaturas para acelerar la evaporación de los disolventes. Se ha encontrado que son útiles temperaturas tan altas como 150°C.

Las películas de la presente invención tienen velocidades de transmisión del vapor de agua (MVTR) y porosidades deseables que permiten que la humedad penetre en la película de polímero para iniciar la producción de dióxido de cloro y la emisión en el área circundante.

- 5 En una realización, los terpolímeros usados en la presente invención proporcionan películas, soportes adhesivos de etiquetas y etiquetas adhesivas que tienen una velocidad de transmisión del vapor de agua (MVTR) que permite que entre suficiente humedad en las películas, soportes de etiquetas y etiquetas para generar concentraciones aceptables de dióxido de cloro, y deja que el gas dióxido de cloro entre en la atmósfera. Así, en una realización, los terpolímeros usados en la invención son los que son capaces de formar películas que tienen una MVTR en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 3000 g/m²-día @ 37,8°C, HR 100%. En otra realización, los terpolímeros usados en la invención proporcionan películas que tienen una MVTR en el intervalo de 200 a 10
- aproximadamente 2500 g/m².

Aunque las películas pueden prepararse por extrusión de los materiales compuestos o por moldeo de una mezcla del material compuesto en un disolvente de los terpolímeros seguido por secado, se ha descubierto que el método de moldeo proporciona películas que tienen mayor porosidad. Por otra parte, con respecto al procedimiento de moldeo, se ha descubierto que la porosidad de las películas así obtenidas puede modificarse como se desee variando las condiciones de secado y/o la concentración de la composición antimicrobiana en la mezcla que se está moldeando. En general, pueden obtenerse películas de menor porosidad utilizando temperaturas más bajas y tiempos de secado más largos, y pueden obtenerse películas de mayor porosidad utilizando temperaturas más altas y tiempos de secado más cortos. Por ejemplo, puede obtenerse una película de baja porosidad secando el revestimiento que comprende materiales compuestos antimicrobianos y uno o más disolventes a temperatura ambiente durante aproximadamente 40 minutos; a aproximadamente 70°C durante 15 minutos; y finalmente a 130°C durante 15 minutos. Pueden obtenerse películas de porosidad media secando los revestimientos a 50°C durante 15 minutos; a 70°C durante 15 minutos; y finalmente a 130°C durante 15 minutos. Pueden obtenerse películas de alta porosidad secando los revestimientos a 90°C durante 15 minutos, y finalmente a 130°C durante 15 minutos.

- 20 25 La porosidad de las películas de la invención puede determinarse midiendo la porosidad del aire como se describe en la norma ASTM Test D726. Este ensayo mide el tiempo requerido para que una cantidad dada de aire pase a través de una muestra de película. Así, un número menor indica un material muy poroso mientras que un número mayor indica un material de baja porosidad. En una realización, la porosidad Gurley de las películas puede estar comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 20 ó 25 segundos. En una realización, una película 30 muy porosa de la invención puede tener una porosidad Gurley de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 segundos, y una película de baja porosidad puede tener una porosidad Gurley de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 segundos.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de películas.

Ejemplo 1

- 35 Se prepara una película a partir del material compuesto antimicrobiano del ejemplo A anterior revistiendo la mezcla a una distancia de 1,3 mm (50 mils) sobre una película de PET revestida con un protector antiadherente de silicona de 38 µm (1,5 mils) de espesor. La película se seca durante 20 minutos a 70°C y durante 15 minutos a 130°C. El peso de revestimiento de la película seca así obtenida es 300 g/m².

Ejemplo 2

- 40 Se prepara una película a partir del material compuesto antimicrobiano del ejemplo B revistiendo la mezcla a una distancia de 1,3 mm (50 mils) sobre una película de PET revestida con un protector antiadherente de silicona de 38 µm (1,5 mils) de espesor. La película se seca durante 20 minutos a 70°C y durante 15 minutos a 130°C. El peso de revestimiento de la película seca así obtenida es 230 g/m².

Ejemplo 3

- 45 Se prepara una película a partir del material compuesto antimicrobiano del ejemplo C anterior revistiendo la mezcla a una distancia de 1,3 mm (50 mils) sobre una película de PET revestida con un protector antiadherente de silicona de 38 µm (1,5 mils) de espesor. La película se seca durante 20 minutos a 70°C y durante 15 minutos a 130°C. El peso de revestimiento de la película seca así obtenida es 390 g/m².

Ejemplo 4

- 50 Se prepara una película a partir del material compuesto antimicrobiano del ejemplo D anterior revistiendo la mezcla a una distancia de 1,3 mm (50 mils) sobre una película de PET revestida con un protector antiadherente de silicona de 38 µm (1,5 mils) de espesor. La película se seca durante 20 minutos a 70°C y durante 15 minutos a 130°C. El peso de revestimiento de la película seca así obtenida es 310 g/m².

55 Los materiales compuestos antimicrobianos y las películas antimicrobianas preparadas a partir de los materiales compuestos antimicrobianos son efectivos para proporcionar la liberación controlada de gas dióxido de cloro durante

un período de tiempo extendido. En una realización, es deseable que los materiales compuestos y las películas antimicrobianas proporcionen una concentración rápida y alta de dióxido de cloro cuando los materiales compuestos y las películas antimicrobianas están inicialmente en contacto con agua. En una realización, se desea que los materiales compuestos antimicrobianos y las películas antimicrobianas proporcionen una rápida liberación de dióxido de cloro en concentraciones de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 u 8 ppm seguidas por concentraciones reducidas durante un período de tiempo extendido. Por ejemplo, en una realización es deseable que la concentración de dióxido de cloro en la atmósfera que rodea al material compuesto o la película sea al menos aproximadamente 1 ppm durante un período de hasta aproximadamente 180 horas o incluso 200 horas o más.

El siguiente procedimiento de ensayo se usa para evaluar las muestras de los materiales compuestos y películas. Se coloca una muestra (aproximadamente 2 gramos) del material especificado en un frasco de 497,6 g (16 onzas) con una tapa sellante de caucho plástico ventilada que tiene 2 agujeros cada uno con un diámetro de aproximadamente 1 cm. Las muestras se mantienen en una habitación con humedad y temperatura controladas (aproximadamente humedad relativa 45% y aproximadamente 23°C). La concentración de dióxido de cloro en el frasco se determina durante un período de tiempo usando un equipo Universal Analog Toxic Gas Freedom 5000 de Scott/Bacharach Instruments que contiene un sensor de dióxido de cloro en el intervalo de 0-10 ppm.

El ensayo de ClO₂ anterior se lleva a cabo en las películas de los ejemplos 1-4 usando los siguientes pesos de muestra de ensayo: ejemplo 1, 2,088 g; ejemplo 2, 2,077 g; ejemplo 3, 2,053 g; y ejemplo 4, 2,156 g. Los resultados se sumarizan en las siguientes tablas I-III.

Tabla I

20 Resultados de los ensayos de liberación de ClO₂

Condiciones de ensayo			Concentración de ClO ₂ (ppm)	
Tiempo transcurrido (h)	HR %	T (°C)	Ejemplo 1	Ejemplo 4
0,00	44,5	23,1	2,248	7,699
18,92	46,0	23,0	7,083	6,561
68,49	46,0	22,8	6,987	2,086
137,02	44,0	22,8	4,147	1,402
161,87	43,5	22,8	1,973	0,896
185,15	45,5	22,7	0,946	0,402
208,05	44,5	22,7	1,523	0,776
231,48	45,0	22,7	0,501	0,722

Tabla II

Resultados de los ensayos de liberación de ClO₂

Condiciones de ensayo			Concentración de ClO ₂ (ppm)
Tiempo transcurrido (h)	HR %	T (°C)	Ejemplo 3
0,00	46,0	23,0	1,656
49,57	46,0	22,8	7,385
118,10	44,0	22,8	1,756
142,95	43,5	22,8	2,296
166,23	45,0	22,7	2,104
189,13	44,5	22,7	1,453
212,46	45,0	22,7	0,390

Tabla III

Resultados de los ensayos de liberación de ClO₂

Condiciones de ensayo			Concentración de ClO ₂ (ppm)
Tiempo transcurrido (h)	HR %	T (°C)	Ejemplo 2
0,00	46,0	22,8	0,00
68,53	44,0	22,8	5,084
93,38	43,5	22,8	4,140
116,66	45,0	22,7	2,054
139,56	44,5	22,7	1,625
162,89	45,0	22,7	1,501

La presente invención se refiere a un soporte adhesivo de etiquetas que tiene propiedades antimicrobianas, comprendiendo dicho soporte de etiquetas:

- 5 (A) Un sustrato tipo película de polímero que comprende un terpolímero preparado a partir de una mezcla que comprende (i) una olefina, (ii) al menos un comonómero copolimerizable seleccionado de ácidos o ésteres orgánicos etilénicamente insaturados, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, y mezclas de los mismos, y (iii) monóxido de carbono, teniendo dicho sustrato una primera superficie y una segunda superficie, y
 10 (B) Una capa adhesiva subyacente a la segunda superficie del sustrato, en donde el sustrato, o la capa adhesiva, o tanto el sustrato como la capa adhesiva contienen una composición antimicrobiana la cual comprende al menos un clorito de metal y al menos un material inorgánico hidrófilo capaz de reaccionar con el clorito de metal cuando se exponen a agua.

En una realización, la composición antimicrobiana está presente en el sustrato tipo película de polímero, y tales sustratos tipo películas de polímeros que se describieron anteriormente puede utilizarse para preparar los soportes adhesivos de etiquetas. Alternativamente, las composiciones antimicrobianas pueden estar incluidas en la capa adhesiva para proporcionar las concentraciones deseadas de dióxido de cloro liberado. Sin embargo, en general, las etiquetas que contienen adhesivos de la presente invención comprenden un sustrato tipo película de polímero que contiene una cantidad efectiva de las composiciones antimicrobianas descritas en la presente memoria, y una capa adhesiva subyacente al sustrato. El sustrato tipo película de polímero de los soportes de etiquetas de la invención tiene una velocidad de transmisión del vapor de agua y una porosidad que son suficientes a) para dejar que la humedad penetre en la película de polímero lo cual inicia la generación de dióxido de cloro, y (b) para permitir que el dióxido de cloro entre en la atmósfera que rodea a la etiqueta.

La capa adhesiva puede revestirse directamente sobre una segunda superficie del sustrato, o la capa adhesiva puede ser transferida desde un protector antiadherente con el cual está combinado el sustrato tipo película. Alternativamente, puede formarse un material compuesto del sustrato tipo película de polímero y la capa adhesiva por coextrusión del sustrato tipo película y el adhesivo.

En una realización, la capa adhesiva tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 50 micrómetros (0,1 a 2 mils). Los adhesivos adecuados para usar en los soportes adhesivos de etiquetas y las etiquetas adhesivas de la presente invención están comúnmente disponibles en la técnica. En general, estos adhesivos incluyen adhesivos sensibles a la presión, adhesivos activados térmicamente, colas termoplásticas y semejantes. Los adhesivos sensibles a la presión son particularmente útiles. Éstos incluyen adhesivos basados en compuestos acrílicos así como otros elastómeros tales como caucho natural o cauchos sintéticos que contienen polímeros o copolímeros de estireno, butadieno, acrilonitrilo, isopreno e isobutileno. Los adhesivos sensibles a la presión son bien conocidos en la técnica y cualquiera de los adhesivos conocidos puede usarse con los sustratos tipo película de la presente invención. En una realización, los adhesivos sensibles a la presión están basados en copolímeros de ésteres del ácido acrílico, tales como, por ejemplo, acrilato de 2-ethylhexilo, con comonómeros polares tales como el ácido acrílico.

En la fabricación de soportes adhesivos de etiquetas y etiquetas adhesivas a partir de los sustratos tipo película anteriormente descritos según la invención, puede proporcionarse un material forro o soporte. El material forro o soporte puede comprender un forro de múltiples capas fabricado, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. No. 4.713.273, o puede ser un forro o soporte convencional que consiste en un único papel de capa en forma de película que puede ser suministrado en forma de rollo. Si previamente no ha sido dotado con un revestimiento antiadherente y no incluye en sí mismo componentes para generar intrínsecamente una superficie antiadherente en su cara que entra en contacto con el adhesivo, el forro o soporte puede ser revestido con un revestimiento antiadherente (por ejemplo, una silicona). Si se aplica un revestimiento antiadherente, se seca o cura tras su aplicación por cualquier medio adecuado.

La cara antiadherente del forro o soporte antiadherente puede revestirse con una capa de adhesivo sensible a la presión para la subsiguiente transferencia del adhesivo al sustrato tipo película con el cual se emplea el forro o soporte. Cuando el sustrato tipo película está combinado con el forro o soporte, el adhesivo está unido al sustrato tipo película. Posteriormente, el forro o soporte se separa para exponer el adhesivo, y el adhesivo permanece

5 permanentemente unido al sustrato tipo película.

En algunas aplicaciones, la capa adhesiva puede ser un adhesivo activado térmicamente o una cola termoplástica tal como se usan en aplicaciones de etiquetado en el molde, a diferencia de un adhesivo sensible a la presión. Si el adhesivo es un adhesivo activado térmicamente o una cola termoplástica, no hay ninguna necesidad de un protector antiadherente para tener antiadherencia intrínseca tal como se requiere cuando se usa un adhesivo sensible a la presión.

10 La presente invención también se refiere a soportes adhesivos impresos de etiquetas, los cuales contienen una imagen impresa sobre la primera superficie de los sustratos poliméricos descritos anteriormente. Ejemplos de imágenes impresas incluyen datos o diseños pictóricos tales como datos variables impresos tales como números de serie, códigos de barra, marcas comerciales, etc. Se preparan construcciones impresas de alta calidad pasando las películas y los soportes de etiquetas a través de una impresora e imprimiendo una imagen sobre la primera superficie de la película o sustrato polímero. Pueden utilizarse una variedad de tecnologías de impresión que incluyen, sin limitación, tintas basadas en flexo/agua, impresión de letras con tintas UV, impresión flexográfica con tintas UV, pantalla de seda UV, cabezas de impresión piezoelectrivas, transferencia térmica de tintas, láser, etc. Se puede imprimir en los soportes de etiquetas de la presente invención en una estación de impresión antes de ser troquelados en etiquetas individuales. La etapa de impresión puede ocurrir antes o después de combinar el protector antiadherente y el sustrato tipo película, pero en general la impresión precederá al troquelado del sustrato tipo película en etiquetas individuales. El sustrato tipo película tiene que permanecer en el registro exacto entre las etapas de impresión (por ejemplo, entre las sucesivas impresiones de diferentes colores) con el fin de que la imagen o el texto pueda ser de alta calidad, y entre la impresión y el troquelado subsiguiente con el fin de que la imagen o el texto estén localizados propiamente sobre las etiquetas.

15 En algunas realizaciones, los soportes adhesivos de etiquetas de la presente invención pueden ser troquelados en etiquetas, y en algunas realizaciones los soportes de etiquetas de la presente invención son troquelados en una serie de etiquetas adhesivas espaciadas transportadas por el protector antiadherente. La etapa de troquelado puede realizarse mediante troqueles rotatorios de la manera bien conocida e implica la separación subsiguiente de la matriz conformada en escalera ("desmallado") de residuos o recortes que rodean a las etiquetas formadas cuando son troqueladas (representando los "peldaños" de la escalera el espacio entre etiquetas sucesivas). Las etiquetas permanecen entonces sobre el protector antiadherente en relación espaciada unas con respecto a otras. Las etiquetas adhesivas pueden separarse del protector antiadherente para su aplicación a un sustrato o pieza manual o mecánicamente. Las etiquetas pueden ser de cualquier forma y tamaño deseables.

20 30 35 Aunque no es necesario, en algunas aplicaciones puede ser deseable aplicar una capa de revestimiento de acabado o sobrerevestimiento transparente protector sobre la primera superficie del sustrato tipo película de polímero de los soportes de etiquetas y etiquetas de la presente invención. La capa de revestimiento de acabado proporciona un método adicional opcional para controlar la penetración de la humedad en la película o en el sustrato tipo película de polímero de los soportes de etiquetas y etiquetas, y también proporciona un mecanismo para controlar la velocidad de liberación del dióxido de cloro. La capa de revestimiento de acabado también proporciona un método para impedir o reducir la exposición prematura a la humedad de un producto estable durante el almacenamiento. La presencia de una capa de revestimiento de acabado transparente también puede proporcionar protección adicional para cualquier imagen impresa que pueda estar presente sobre la primera superficie del sustrato tipo película de polímero de los soportes de etiquetas y etiquetas de la presente invención.

40 45 50 La capa de revestimiento de acabado puede aplicarse a la primera superficie del sustrato tipo película de polímero de los soportes de etiquetas y etiquetas de la invención mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica. La película de polímero de la capa de revestimiento de acabado puede ser depositada desde una disolución, aplicarse como una película preformada, etc. Cuando está presente una capa de revestimiento de acabado o capa de sobrerevestimiento transparente, puede comprender una estructura de una única capa o una de múltiples capas. El espesor de la capa de revestimiento de acabado puede estar en el intervalo de 13 – 150 µm (0,5 – 5 mils) y en una realización de 25 – 76 µm (1 – 3 mils).

55 60 La capa de revestimiento de acabado puede comprender cualquier monómero, oligómero o polímero formador de películas, o combinaciones de los mismos. Estos materiales pueden ser solubles en agua, solubles en disolventes orgánicos, o insolubles en agua y en disolventes orgánicos ya que las composiciones de revestimiento pueden aplicarse como disoluciones, dispersiones o emulsiones. Ejemplos no limitantes de materiales útiles para capas de revestimiento de acabado incluyen poliuretanos, poliolefinas, poliacrílicos, polimetacrílicos, poliamidas, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos) poli(éteres vinílicos), poliacrilonitrilos, poliestirenos, polivinilpirrolidonas, poli(cloruros de vinilo), poli(óxidos de alquíleno), proteínas, polímeros celulósicos, gelatina y copolímeros de uno o más monómeros que incluyen olefinas, (met)acrilatos, acetatos de vinilo, acetatos de alilo, cloruros de vinilo, acrilonitrilos, N-vinilpirrolidonas, éteres de vinilo, y otros monómeros alílicos y vinílicos. Ejemplos de capas de revestimientos de acabado útiles también se describen en la patente de EE.UU. 6.106.982, la cual se incorpora a la presente memoria por referencia.

Los soportes de etiquetas y etiquetas de la invención que han sido descritos en la presente memoria pueden usarse para el tratamiento de los olores y microbios en varias aplicaciones, particularmente en la vecindad de productos alimenticios. Puede utilizarse una etiqueta adhesiva de la presente invención para controlar el crecimiento microbiano colocando una película o etiqueta adhesiva en el área a proteger. En particular, las etiquetas adhesivas de la presente invención pueden utilizarse para controlar el crecimiento bacteriano dentro de envases que contengan productos alimenticios. Por ejemplo, un producto fresco, tal como las fresas, tiene una vida corta durante el almacenamiento debido al crecimiento del moho gris (*botrytis cinerea*) el cual es la causa principal de que las fresas se pudran. Según la presente invención, la vida durante el almacenamiento de las fresas contenidas en varios recipientes, tal como un recipiente plegable, se aumenta introduciendo una etiqueta adhesiva de la presente invención en el envase. Los soportes de etiquetas y/o etiquetas de la presente invención también pueden utilizarse para esterilizar objetos colocados en un recipiente cerrado. Por ejemplo, los objetos a esterilizar pueden colocarse en un recipiente que también contenga una etiqueta adhesiva que comprenda una cantidad suficiente del material compuesto para proporcionar la cantidad requerida de dióxido de cloro cuando el material compuesto es expuesto a la humedad dentro del recipiente cerrado. Los objetos que pueden ser esterilizados de esta manera incluyen biberones, cucharas para alimentarse y varios dispositivos médicos.

REIVINDICACIONES

1. Un soporte adhesivo de etiquetas, que comprende:
 - (A) Un sustrato tipo película de polímero que comprende un terpolímero preparado a partir de una mezcla que comprende (i) una olefina, (ii) al menos un comonómero copolimerizable que comprende ácidos o ésteres orgánicos etilénicamente insaturados, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos saturados, y mezclas de dos o más de los mismos, y (iii) monóxido de carbono, teniendo dicho sustrato una primera superficie y una segunda superficie, y
 - (B) Una capa adhesiva subyacente a la segunda superficie del sustrato, en donde el sustrato, o la capa adhesiva, o tanto el sustrato como la capa adhesiva contienen una composición antimicrobiana la cual comprende al menos un clorito de metal y al menos un material hidrófilo inorgánico capaz de reaccionar con el clorito de metal cuando se exponen a agua para generar dióxido de cloro.
2. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo comprende arcillas hidratadas, arcillas calcinadas, arcillas acidificadas, arcillas calcinadas acidificadas, y mezclas de dos o más de las mismas.
3. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es un material inorgánico que comprende zeolitas naturales, zeolitas sintéticas, zeolitas sintéticas acidificadas, zeolitas naturales acidificadas y mezclas de dos o más de las mismas.
4. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde la composición antimicrobiana comprende al menos 5% en peso del clorito de metal, basado en el peso total de la composición.
5. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el clorito de metal comprende cloritos de metales alcalinos, cloritos de metales alcalino-térreos y mezclas de dos o más de los mismos.
6. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el clorito de metal es clorito de sodio o clorito de potasio.
7. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es una arcilla acidificada que comprende bentonita, caolín, atapulgita, haloisita y una mezcla de dos o más de las mismas que ha sido puesta en contacto con una o más disoluciones ácidas.
8. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo es una arcilla calcinada acidificada que comprende metacaolín, caolín fase espinela, bentonita calcinada, haloisita calcinada, atapulgita calcinada y una mezcla de dos o más de las mismas que ha sido puesta en contacto con una o más disoluciones ácidas.
9. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el material hidrófilo comprende microesferas de metacaolín.
10. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde la composición antimicrobiana está en el sustrato.
11. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde la composición antimicrobiana está presente en el sustrato polímero en una concentración de 10 a 75% en peso basada en el peso total de la composición antimicrobiana y del sustrato polímero o capa adhesiva que contiene la composición antimicrobiana.
12. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde la composición antimicrobiana está exenta de materiales hidrófobos.
13. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el comonómero comprende al menos un ácido mono o dicarboxílico insaturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, un éster de tal ácido mono o dicarboxílico, un éster de vinilo de un ácido carboxílico saturado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo ácido, o una mezcla de dos o más de los mismos.
14. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde la olefina es etileno y el ácido o éster copolimerizable es un ácido o éster acrílico, o un ácido o éster metacrílico.
15. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el terpolímero se prepara a partir de una mezcla que comprende etileno, acetato de vinilo y monóxido de carbono.
16. El soporte de etiquetas según la reivindicación 1, en donde el sustrato polímero también comprende un polímero de estireno o un polímero de uretano o una mezcla de los mismos.
17. Una etiqueta preparada a partir del soporte adhesivo de etiquetas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.