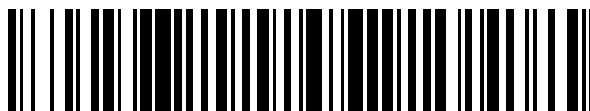


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 838**

51 Int. Cl.:

B32B 1/00 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

G09F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2003 E 03738986 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1534502**

54 Título: **Etiquetas y proceso de etiquetado**

30 Prioridad:

21.08.2002 US 225007

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

09.10.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LI, XING-YA;
LI, KAI;
SHIH, FRANK Y.;
MACUGA, JAMES A. y
SELLENY, THOMAS E.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 424 838 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

Etiquetas y proceso de etiquetado

Campo técnico de la invención

5 Esta invención se refiere a etiquetas, y más particularmente a etiquetas de película polimérica, y a un proceso para aplicar etiquetas de película polimérica a recipientes usando un adhesivo de base acuosa.

Antecedentes de la invención

10 Es una práctica común aplicar etiquetas a recipientes o botellas formados a partir de polímeros o vidrio. Dichos recipientes y botellas están disponibles en una amplia variedad de tamaños y formas para albergar muchos tipos diferentes de materiales tales como detergentes, sustancias químicas, aceite de motor, bebidas no alcohólicas, bebidas alcohólicas, etc. Las etiquetas proporcionan información que incluye los contenidos del recipiente y otra información tal como el suministrador del recipiente o los contenidos del recipiente.

15 Un técnica de etiquetado ampliamente usada y conocida usa un adhesivo de base acuosa y esta técnica se conoce comúnmente como "etiquetado de pegado en frío" o "etiquetado de parche". En dicho método de etiquetado, se aplica un adhesivo de base acuosa a la etiqueta, que normalmente se guarda en una pila en un almacén, posteriormente se transfiere la etiqueta a un medio de transferencia y a continuación se aplica la etiqueta al recipiente relevante. El uso de adhesivos de base acuosa requiere que el secado tenga lugar por medio de evaporación del agua. Por consiguiente, la práctica incipiente en esta tecnología, que todavía perdura hoy en día, empleó el uso de etiquetas fabricadas a partir de sustratos de papel que tienen una elevada tasa de transmisión de vapor "WVTR" de manera que el secado del adhesivo, una vez que se ha aplicado la etiqueta al recipiente, no se vea impedido. Con las etiquetas de papel, el secado tiene lugar en unas pocas horas después de la aplicación de la etiqueta al recipiente. El uso de papel junto con adhesivos de base acuosa, al tiempo que proporciona una etiqueta de secado rápido, tiene como resultado otros problemas conocidos en la industria, tales como una pobre resistencia al desgarro, sensibilidad a la humedad, durabilidad relativamente pobre, arrugado, fruncido, etc. Además, se está convirtiendo cada vez en más común el hecho de reciclar recipientes de plástico y vidrio, y si se ha utilizado una etiqueta de papel, no es posible reciclar el recipiente sin retirar previamente la etiqueta antes del reciclaje.

25 Se han descrito materiales de película polimérica y frontales de película para su uso en etiquetas en varios campos, pero su uso en las aplicaciones de etiquetado del tipo comentado anteriormente, en las cuales se utiliza un adhesivo de base acuosa, se ha visto limitado, debido a que con las películas poliméricas que son esencialmente impermeables al agua, resulta muy difícil que escapen los vapores de humedad, lo cual es necesario para un proceso de secado acelerado. El secado lento del adhesivo de base acuosa cuando se utilizan películas y frontales poliméricos en las etiquetas también aumenta el tiempo necesario para obtener una unión satisfactoria de la etiqueta al recipiente. Con frecuencia, esto tiene como resultado el movimiento de la etiqueta durante la manipulación y el almacenamiento, y efectos visibles de formación de burbujas en la superficie de la etiqueta, lo que no resulta estéticamente deseable. Se ha observado que la formación de burbujas tiene lugar en particular a temperaturas elevadas tales como las que se producen en verano.

30 Las etiquetas poliméricas transparentes son cada vez más deseadas, ya que parece que los recipientes de plástico y vidrio no tienen etiqueta. Las etiquetas de papel impiden la visibilidad del recipiente y/o de los contenidos del recipiente. Las etiquetas transparentes mejoran la estética visual del recipiente, y por tanto del producto, y están proliferando mucho más rápido que las etiquetas de papel en el mercado de decoración de envases ya que las compañías de productos para consumo tratan continuamente de actualizar el aspecto de sus productos en las estanterías de las tiendas.

35 Por consiguiente, sería deseable producir etiquetas, en particular etiquetas de película polimérica que se puedan aplicar a recipientes que usen un adhesivo de base acuosa en el que el adhesivo se seca y la etiqueta se une al recipiente en un período de tiempo aceptable.

45 Sumario de las realizaciones

En una realización, la presente invención se refiere a una etiqueta que comprende:

(A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

50 (B) una capa nano-porosa que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa subyace respecto al frontal, y la capa nano-porosa contiene poros que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm, y la capa tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, y

(C) un adhesivo de base acuosa en contacto con la superficie inferior de la capa nano-porosa.

En otra realización, la presente invención se refiere a una etiqueta que comprende:

(A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(B) una capa nano-porosa que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa subyace respecto al frontal, y la capa nano-porosa contiene poros que tienen un diámetro de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm y tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, y

(C) una capa de metal que recubre la superficie superior del frontal o que se sitúa por debajo del frontal entre el frontal y la capa nano-porosa, teniendo dicha capa de metal una superficie superior y una superficie inferior.

Además, la presente invención se refiere a un método de etiquetado de sustratos que utiliza las etiquetas anteriormente descritas y adhesivos de base acuosa.

10 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-11 son cortes transversales de estructuras de etiqueta de la presente invención.

Descripción de la invención

El término "recubre" y los términos análogos tales como recubrir y similares, cuando se refieren a la relación de una o capa o primera capa con respecto a otra capa o segunda capa, se refiere al hecho de que una primera capa recubre parcial o completamente la segunda capa. La primera capa que recubre la segunda capa puede o no estar en contacto con la segunda capa. Por ejemplo, se pueden colocar una o más capas adicionales entre la primera y la segunda capa. El término "subyace" y los términos análogos tales como "subyacer" y similares tienen significados similares exceptuando que la primera capa se sitúa parcial o completamente por debajo, en lugar de por encima, de la segunda capa.

El término "transparente" cuando se refiere a una o más capas de la película de etiqueta significa que se puede ver, a través de dichas capas, cualquier material situado detrás de dichas capas. En referencia al uso de etiquetas "transparentes" aplicadas a recipientes transparentes, tal como botellas de cerveza, la botella y la cerveza que se encuentra dentro de la botella se pueden ver a través de la etiqueta.

El término "transparente" cuando se refiere a una o más capas de la etiqueta o a la propia etiqueta significa que la opacidad de las capas o de la etiqueta es menor que aproximadamente 5 %, y las capas o la etiqueta tienen una turbidez menor que aproximadamente 10 %. La opacidad se mide de acuerdo con el Ensayo TAPPI T425 os, y la turbidez se mide de acuerdo con el Método de Ensayo ASTM D-1003.

Una etiqueta de una primera realización (en lo sucesivo en ocasiones denominada como la "primera realización" o la "etiqueta de la primera realización") comprende:

(A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(B) una capa nano-porosa que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa subyace respecto al frontal, y la capa nano-porosa contiene poros que tienen un diámetro medio de poro de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm y la capa tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, y

(C) un adhesivo de base acuosa en contacto con la superficie inferior de la capa nano-porosa.

Las Figuras 1-5 ilustran etiquetas de la primera realización. En la Figura 1, la etiqueta 10 comprende un frontal polimérico 11 que tiene una superficie superior y una superficie inferior, una capa nano-porosa 12 que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie superior de la capa nano-porosa 12 está en contacto con, y se adhiere a, la superficie inferior del frontal 11, y un adhesivo acuoso 16 que está en contacto con la superficie inferior de la capa nano-porosa.

Las etiquetas adhesivas de la primera realización de la presente invención pueden contener y generalmente contienen otras capas. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 2, la etiqueta 20 puede contener una capa de metal 13 que recubre y está en contacto con la capa frontal 11. Alternativamente, puede haber una capa de impresión 14 sobre la superficie superior del frontal 11 como se ilustra en la Figura 3. La etiqueta adhesiva 30 que se ilustra en la Figura 3 comprende un frontal 11 que tiene una superficie superior y una superficie inferior; una capa nano-porosa 12 que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa 12 está en contacto con la superficie inferior del frontal 11; una capa 16 adhesiva de base acuosa que está en contacto con la superficie inferior de la capa nano-porosa 12; y una capa de impresión 14 que recubre y está en contacto con la superficie superior del frontal 11.

La Figura 4 ilustra la etiqueta 40 que comprende un frontal 11 que tiene una superficie superior y una superficie inferior; una capa nano-porosa 12 que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa 12 está en contacto con la superficie inferior del frontal 11; una capa 16 adhesiva de base acuosa que está en contacto con la superficie inferior de la capa nano-porosa 12; una capa de impresión 14

que recubre y está en contacto con la superficie superior del frontal 11; y una capa 15 protectora transparente que recubre y está en contacto con la superficie superior de la capa de impresión 14.

La Figura 5 ilustra una etiqueta 50 que es similar a la etiqueta de la Figura 4, exceptuando que la etiqueta de la Figura 5 contiene una capa 17 polimérica antiestática adicional entre la capa frontal 11 y la capa de impresión 14. La capa 17 polimérica antiestática puede comprender cualquiera de las composiciones protectoras antiestáticas descritas a continuación.

Las etiquetas ilustradas en las Figuras 1-5 pueden también contener capas promotoras de adhesión (APLs) entre una o más de las capas mostradas. Por ejemplo, se puede insertar una capa APL entre el frontal 11 y la capa nano-porosa 12; entre el frontal y la capa de metal o capa de impresión; etc.

En una segunda realización (en ocasiones denominada a continuación como "la segunda realización" o "la etiqueta de la segunda realización") la presente invención se refiere a una etiqueta que comprende:

(A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(B) una capa nano-porosa que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa subyace respecto al frontal, y la capa nano-porosa contiene poros que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm y la capa tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, y

(C) una capa de metal que recubre la superficie superior del frontal, presentando dicha capa de metal una superficie superior y una superficie inferior.

Las Figuras 6-8 ilustran etiquetas de la segunda realización. En la Figura 6, la etiqueta 60 comprende un frontal 11, que tiene una superficie superior y una superficie inferior, una capa nano-porosa 12 que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa 12 está en contacto con la superficie inferior del frontal 11, y una capa de metal 13 que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie inferior de la capa de metal 13 recubre y está en contacto con la superficie superior del frontal 11. La etiqueta 70 que se ilustra en la Figura 7 es similar a la etiqueta que se ilustra en la Figura 6, con adición de una capa de impresión 14 que tiene una superficie superior y una superficie inferior, en la que la superficie inferior de la capa de impresión 14 está en contacto con la superficie superior de la capa de metal 13. La etiqueta 80 ilustrada en la Figura 8 es similar a la etiqueta ilustrada en la Figura 7 con adición de un revestimiento superior transparente o una capa 15 de revestimiento superior que tiene una superficie superior y una superficie inferior, y la superficie inferior del revestimiento superior protector o de la capa 15 de revestimiento superior 15 esta en contacto con la superficie superior de la capa de impresión 14. Aunque no se muestra en las Figuras 6-8, las etiquetas que se ilustran en la presente memoria pueden contener una o más capas promotoras de adhesión (APLs). Por ejemplo, se puede insertar una APL entre el frontal 11 y la capa de metal 13; entre el frontal 11 y la capa nano-porosa 12; y/o entre la capa de metal 13 y la capa de impresión. Cuando se aplican las etiquetas ilustradas en las Figuras 6-8 a un sustrato, se aplica un adhesivo de base acuosa, descrito con detalle a continuación, a la superficie inferior de la capa nano-porosa 12, generalmente justo antes de la aplicación de la etiqueta al sustrato.

Una tercera realización (en ocasiones referida como "la tercera realización" o "la etiqueta de la tercera realización") comprende:

(A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,

(B) una capa nano-porosa que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa subyace respecto al frontal, y la capa nano-porosa contiene poros que tienen un diámetro medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm y tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, y

(C) una capa de metal que subyace respecto al frontal entre el frontal y la capa nano-porosa, presentando dicha capa de metal una superficie superior y una superficie inferior.

Las Figuras 9-11 ilustran etiquetas de la tercera realización. En la Figura 9, la etiqueta 90 comprende un frontal 11 que tiene una cara superior y una cara inferior, una capa de metal 13 que tiene una cara superior y una cara inferior en la que la superficie superior de la capa de metal 13 está en contacto con y se adhiere a la superficie inferior de la capa frontal 11, y una capa nano-porosa 12 que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa 12 está en contacto con y se adhiere a la superficie inferior de la capa de metal 13. La etiqueta 100 de la Figura 10 contiene las mismas capas que en la Figura 9 y una capa adicional 14 que es una capa de impresión que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie inferior de la capa de impresión 14 está en contacto con la superficie superior de la capa frontal 11. La Figura 11 ilustra una etiqueta 110 como la etiqueta 100 de la Figura 10 con una capa adicional 16 de adhesivo de base acuosa que está en contacto con la superficie inferior de una capa nano-porosa 12. Aunque no se muestra en las Figuras 9-11, se pueden ilustrar APLs entre una o más de las capas mostradas en las Figuras 9-11.

La capa frontal polimérica puede ser una película de monocapa o una película de multicapa. La película de multicapa puede comprender de dos a diez o más capas. El frontal polimérico puede estar orientado o no orientado. Dependiendo del uso final de la etiqueta, el frontal polimérico puede ser transparente u opaco. Generalmente, los frontales opacos comprenden un polímero como se describe a continuación y uno o más pigmentos para proporcionar el frontal, o una capa de frontal de multicapa con el color deseado. Los pigmentos útiles para este fin se conocen bien en la técnica. Por ejemplo, se pueden preparar las películas blancas por medio de introducción de dióxido de titanio y otros pigmentos blancos en el polímero. Se puede introducir negro de carbono para proporcionar una película o un frontal negro o gris.

Una amplia variedad de materiales de película poliméricos son útiles para preparar los frontales útiles en la presente invención. Por ejemplo, el material de película polimérica puede incluir polímeros y copolímeros tales como al menos una poliolefina, poliácido, poliestireno, poliamida, poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de alquileno), poli(alcohol etileno vinílico), poli(acetato de alquilen vinilo), poliuretano, poliácridonitrilo, poliéster, copolímero de poliéster, fluoropolímero, polisulfona, policarbonato, copolímero de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-acrilonitrilo, ionómeros basados en sales de sodio o cinc de ácido metacrílico, materiales celulósicos, poliácridonitrilo, copolímero de alquileno-acetato de vinilo o mezclas de dos o más de estos.

Las poliolefinas que se pueden utilizar como material de película polimérico incluyen polímeros y copolímeros de monómeros olefínicos que contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, etc., o mezclas de dichos polímeros y copolímeros. En una realización, las poliolefinas comprenden polímeros y copolímeros de etileno y propileno. En otra realización, las poliolefinas comprenden homopolímeros de propileno, y copolímeros tales como copolímeros de propileno-etileno y propileno-1-buteno. También son útiles mezclas de polipropileno y polietileno uno con otro, o mezclas de alguno o ambos con copolímero de polipropileno-polietileno. En otra realización, los materiales de película de poliolefina son los que tienen un contenido propilénico elevado, bien homopolímero de polipropileno o copolímeros de propileno-etileno o mezclas de polipropileno y polietileno con bajo contenido de etileno, o copolímeros de propileno-1-buteno o mezcla de polipropileno y poli-1-buteno con bajo contenido en buteno. Homopolímeros útiles y copolímeros se describen en la patente de EE.UU. 5.709.937 (Adams et al.). Los copolímeros incluyen copolímeros de propileno-etileno que contienen hasta aproximadamente 10 % en peso de etileno, y copolímeros de propileno-1-buteno que contienen hasta aproximadamente 15 % en peso de 1-buteno. Las películas orientadas descritas en la patente 5.709.937 son películas transparentes útiles como frontales en las etiquetas de la presente invención. La divulgación de la patente de EE.UU. 5.709.937 se incorpora por referencia en el presente documento.

Se pueden utilizar varios polietilenos como material de película polimérico que incluye polietilenos de densidad baja, media y alta y sus mezclas. Un ejemplo útil de polietileno de baja densidad (LDPE) es Rexene 1017 disponible en Huntsman. Un ejemplo de polietileno de alta densidad útil (HDPE) es Formoline LH5206 disponible en Formosa Plastics. En una realización, el material de película polimérico comprende una mezcla de 80 % a 90 % de HDPE y 10-20 % de LDPE.

Los homopolímeros de propileno que se pueden utilizar como material de película polimérico de la invención, bien solos, o en combinación con un copolímero de propileno como se ha descrito en la presente memoria, incluyen una variedad de homopolímeros de propileno tales como los que tienen caudales en masa fundida (MFR) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 como viene determinado por el Ensayo ASTM D 1238. En una realización, las homopolímeros de propileno que tienen valores de MFR menores que 10, y con frecuencia de aproximadamente 4 a aproximadamente 10 son particularmente útiles. Los homopolímeros de propileno útiles también se caracterizan por tener densidades dentro del intervalo de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,92 g/cm³. Un número de homopolímeros de propileno útiles se encuentra disponible comercialmente a partir de una variedad de fuentes, y algunos polímeros útiles incluyen: 5A97, disponible en Dow Chemical y que tiene un flujo en masa fundida de 12,0 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³; DX5E66, disponible en Dow Chemical y que tiene un MFI de 8,8 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³; y WRD5-1057 de Dow Chemical que tiene un MFI de 3,9 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³. Homopolímeros de propileno comerciales útiles también están disponibles en Fina y Montel.

Ejemplos de resinas de poliamida útiles incluyen resinas disponibles en EMS American Grilon Inc., Sumter, SC bajo el nombre comercial general Grivory tal como CF6S, CR-9, XE3303 y G-21. Grivory G-21 es un copolímero de nailon amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea de 125°C, un índice de flujo en masa fundida (DIN 53735) de 90 ml/10 min y un estiramiento hasta rotura (ASTM D638) de 15. Grivory CF65 es una resina de película de nailon 6/12 que tiene un punto de fusión de 135°C, un índice de flujo en masa fundida de 50 ml/10 min, y un estiramiento hasta rotura mayor que 350 %. Grilon CR9 es otra resina de calidad de película de nailon 6/12 que tiene un punto de fusión de 200°C, un índice de flujo en masa fundida de 200 ml/10 min y un estiramiento hasta rotura de 250 %. Grilon XE 3303 es una resina de calidad de película de nailon 6,6/6,10 que tiene un punto de fusión de 200°C, un índice de flujo en masa fundida de 60 ml/10 min, y un estiramiento hasta rotura de 100 %. Otras resinas de poliamida útiles incluyen las disponibles comercialmente en, por ejemplo, International Paper of Wayne, Nueva Jersey con el nombre de línea de producto Uni-Rez y resinas de poliamida basadas en dímeros disponibles en Bostik, International Paper, Fuller, Henkel (bajo la línea de producto Versamid). Otras poliamidas apropiadas incluyen las producidas por medio de condensación de ácidos vegetales dimerizados con hexametilen diamina. Ejemplos de poliamidas disponibles a partir de International Paper incluyen Uni-Rez2665; Uni-Rez 2620; Uni-Rez

2623 y Uni-Rez 2695.

También se pueden utilizar poliestirenos como material de frontal polimérico y estos incluyen homopolímeros así como copolímeros de estireno y estireno sustituido tales como alfa-metil-estireno. Ejemplos de copolímeros de estireno y terpolímeros incluyen: acrilonitrilo-buteno-estireno (ABS); copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN); estireno-butadieno (SB); estireno-anhídrido maleico (SMA); y estireno-metacrilato de metilo (SMMA); etc. Un ejemplo de copolímero de estireno útil es KR-10 de Phillips Petroleum Co. Se cree que KR-10 es un copolímero de estireno con 1,3-butadieno.

También se pueden utilizar poliuretanos como material de película polimérico, y los poliuretanos pueden incluir poliuretanos alifáticos así como aromáticos.

Normalmente, los poliuretanos son los productos de reacción de (A) un poliisocianato que tiene al menos dos funcionalidades isocianato ($-NCO$) por molécula con (B) al menos un grupo reactivo de isocianato tal como un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo o una amina. Poliisocianatos apropiados incluyen monómeros de diisocianato y oligómeros.

Poliuretanos útiles incluyen poli(poliuretanos de éter) aromáticos, poli(poliuretanos de éter) alifáticos, poli(poliuretanos de éster aromáticos), poli(poliuretanos de éster) alifáticos, poli(poliuretanos de caprolactama) aromáticos y poli(poliuretanos de caprolactama) alifáticos. Poliuretanos particularmente útiles incluyen poli(poliuretanos de éter) aromáticos, poli(poliuretanos de éter) alifáticos, poli(poliuretanos de éster) aromáticos y poli(poliuretanos de éster) alifáticos.

Ejemplos de poliuretanos comerciales incluyen Sancure 2710® y/o Avalure UR 445® (que son copolímeros equivalentes de polipropilenglicol, diisocianato de isoforona y ácido 2,2-dimetilpropiónico, que tienen el nombre de Ingrediente Cosmético de Nomenclatura Internacional "Copolímero PPG-17/PPG-34/IPDI/DMPA", Sancure 878®, Sancure 1301®, Sancure 2715®, Sancure 1828®, Sancure 2026® y Sancure 12471® (todos ellos se encuentran disponibles comercialmente en Bayer Corp., McMurray, Pa.), Bayhydrol LS-2033 (Bayer Corp.), Bayhydrol 123 (Bayer Corp.), Bayhydrol PU402A (Bayer Corp.), Bayhydrol 110 (Bayer Corp.), Witcobond W-320 (disponible comercialmente en Witco Performance Chemicals), Witcobond W-242 (Witco Performance Chemicals), Witcobon W-160 (Witco Performance Chemicals), Witcobond W-612 (Witco Performance Chemicals), Witcobond W-506 (Witco Performance Chemicals), NeoRez R-600 (un uretano de éter de politetrametileno alargado con isoforona diamina disponible comercialmente en Avecia, antiguamente Avecia Resins), NeoRez R-940 (Avecia) y NeoRez R-960 (Avecia).

Ejemplos de dichos poli(poliuretanos de éter) alifáticos incluyen Sancure 2710® y/o Avalure UR 445®, Sancure 878®, NeoRez R-600, NeoRez R-966, NeoRez R-967 y Witcobond W-320.

En una realización, los frontales comprenden al menos un poli(poliuretano de éster). Ejemplos de estos uretanos incluyen los comercializados bajo los nombres "Sancure 2060" (poliéster-poliuretano), "Sancure 2255" (poliéster-poliuretano), "Sancure 815" (poliéster-poliuretano), "Sancure 878" (poliéster-poliuretano) y "Sancure 861" (poliéster-poliuretano) por parte de compañía Sannor, con los nombres "NeoRez R-970" (poliéster-poliuretano) por parte de la compañía Avecia y la dispersión copolimérica acrílica comercializada con el nombre de "Neocryl XK-90" por parte de la compañía Avecia.

Los poliésteres preparados a partir de varios glicoles o polioles y uno o más ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos también son materiales de película útiles. Poli(tereftalato de etileno) (PET) y PETG (PET modificado con ciclohexanodimetanol) son materiales útiles de formación de película que se encuentran disponibles a partir de una variedad de fuentes comerciales incluyendo Eastman. Por ejemplo, Kodar 6763 es un PETG disponible en Eastman Chemical. Otro poliéster útil en DuPont es Selar PT-8307 que es poli(tereftalato de etileno).

Los polímeros de acrilato y los copolímeros y las resinas de acetato de alquilen vinilo (por ejemplo, polímeros EVA) también son útiles como materiales de formación de película en la preparación de las estructuras de la invención. Ejemplos comerciales de polímeros disponibles incluyen Escorene UL-7520 (Exxon), un copolímero de etileno con 19,3 % de acetato de vinilo; Nucrell 699 (duPont), un copolímero de etileno que contiene 11 % de ácido metacrílico, etc.

Los ionómeros (poliolefinas que contienen enlace iónico de cadenas moleculares) también son útiles. Ejemplos de ionómeros incluyen copolímeros de etileno ionoméricos tales como Surlyn 1706 (duPont) que se piensa contienen enlaces iónicos intercatenarios basados en una sal de cinc de un copolímero de ácido etileno metacrílico. Surlyn 1702 de duPont también es un ionómero útil.

Los policarbonatos también son útiles, y estos están disponibles en Dow Chemical Co. (Calibre) G.E. Plastics (Lexan) y Bayer (Makrolon). La mayoría de los policarbonatos comerciales se obtienen por medio de la reacción de bisfenol A y cloruro de carbonilo en un proceso interfacial. Los pesos moleculares de los policarbonatos comerciales típicos varían de aproximadamente 22.000 a aproximadamente 35.000, y generalmente los caudales en masa fundida están dentro del intervalo de 4 a 22 g/10 min.

En una realización, el material polimérico del frontal puede comprender un polímero fluorado. El polímero fluorado comprende un fluorocarburo termoplástico tal como poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF). El polímero fluorado también puede incluir copolímeros y terpolímeros de fluoruro de vinilideno. Un fluorocarburo termoplástico útil es poli(fluoruro de vinilideno) conocido como Kynar, una marca comercial de Pennwalt Corp. Este polímero es un polímero de alto peso molecular (400.000) que proporciona una mezcla útil de propiedades de durabilidad y resistencia química. Generalmente, se usa una resina de PVDF de alto peso molecular, con un peso molecular medio expresado en peso de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 600.000.

El material polimérico del frontal puede estar libre de sustancias de relleno inorgánicas y/o pigmentos para frontales transparentes y etiquetas transparentes, o el material polimérico del frontal se puede someter a cavitación y/o puede contener sustancias de relleno inorgánicas y/o otros aditivos orgánicos o inorgánicos para proporcionar las propiedades deseadas tales como propiedades de aspecto (películas opacas o coloreadas), durabilidad y características de procesado. Se pueden añadir agentes de nucleación para aumentar la cristalinidad y de este modo aumenta la rigidez. Ejemplos de materiales útiles incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, partículas metálicas, fibras, retardadores de llama, compuestos antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz ultravioleta, agentes anti-formación de bloques, coadyuvantes de procesado, aceptores ácidos, etc. Con frecuencia, se usan frontales blancos y/o opacos cuando las etiquetas descritas en la presente memoria no contienen una capa de metal que recubre la capa de frontal.

El material polimérico de frontal se escoge para proporcionar una película polimérica continua en las estructuras de película de la presente invención con las propiedades deseadas tales como resistencia a la tracción, estiramiento, resistencia a impactos, resistencia al desgarro y propiedades ópticas (turbidez y brillo) mejoradas. La elección del material de formación de frontal polimérico también viene determinada por sus propiedades físicas tales como viscosidad en masa fundida, resistencia a la tracción a velocidad elevada, porcentaje de estiramiento, etc. En una realización, se usan frontales transparentes en la construcción de la etiqueta cuando se desean etiquetas transparentes.

El espesor del frontal polimérico es de aproximadamente 0,1 (0,000254 cm) a aproximadamente 10 (0,0254 cm) milésimas de pulgada, o de aproximadamente 1 (0,00254 cm) a aproximadamente 5 (0,0127 cm) milésimas de pulgada. En una realización el espesor del frontal es de aproximadamente 1 (0,00254 cm) a aproximadamente 3 (0,00762 cm) milésimas de pulgada. El frontal puede comprender una capa individual, o la película puede ser una película multicapa de dos o más capas adyacentes. Por ejemplo, la película puede comprender una capa de poliolefina y una capa de una mezcla de una poliolefina y un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA). En otra realización, la película comprende tres capas, una base o capa de núcleo de, por ejemplo, una poliolefina, y capas superficiales en ambos lados de la base o capa de núcleo que pueden estar formadas por las mismas mezclas poliméricas o mezclas poliméricas diferentes. Las capas individuales de un frontal de multicapa pueden estar seleccionadas para proporcionar las propiedades deseadas.

Los frontales de película de monocapa o multicapa útiles en las etiquetas útiles en la presente memoria se pueden fabricar por medio de procesos conocidos por los expertos en la técnica tales como colada o extrusión. En una realización, se fabrican las películas por medio de procesos de extrusión o co-extrusión de polímeros. La fracción sometida a extrusión o co-extrusión de materiales de película poliméricos se forma por medio de extrusión simultánea a partir de un tipo conocido y apropiado de boquilla de extrusión o co-extrusión, y en el caso del material sometido a co-extrusión, las capas se adhieren unas a otras en un estado permanentemente combinado para proporcionar una fracción unitaria sometida a co-extrusión.

Además de la co-extrusión, los frontales de película de multicapa útiles en la presente invención se pueden preparar por medio de extrusión de una película continua para formar una capa seguida de la aplicación de una o más capas adicionales sobre la capa sometida a extrusión, por medio de extrusión de una o más capas adicionales; por medio de laminado de una película polimérica hasta obtener una película funcional pre-conformada; o por medio de deposición de capas adicionales de la película pre-conformada a partir de una emulsión o disolución de material formador de película polimérica.

En una realización, los frontales usados en la presente invención no están orientados. Es decir, el frontal y las películas no están sometidos a una etapa de estiramiento en caliente y atemperado. En otras realizaciones, el frontal presente en las etiquetas usadas en la presente invención puede estar orientado en la dirección de la máquina (uniaxialmente) o tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal (biaxialmente) por medio de estirado en caliente y atemperado por medio de técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las películas se pueden estirar en caliente en la dirección de la máquina únicamente a una proporción de al menos 2:1 y más frecuentemente a una proporción de entre aproximadamente 2:1 a aproximadamente 9:1. Una vez que se ha estirado en caliente la película, generalmente se hace pasar sobre rodillos de atemperado en los cuales se atempera la película o se termo-fija a temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 50°C, más frecuentemente desde 100°C, a aproximadamente 150°C, seguido de enfriamiento. En otra realización, el frontal está orientado biaxialmente.

Resulta deseable que las películas exhiban un grado de rigidez en la dirección de la máquina y en la dirección transversal para facilitar la manipulación, impresión y distribución. De este modo, en una realización, la rigidez en la

dirección de la máquina y la dirección transversal deberían ser de al menos aproximadamente 14 Gurley (mg), como viene determinado usando el Ensayo TAPPI T543 pm y en otra realización la rigidez de Gurley en ambas direcciones está dentro de aproximadamente 5 unidades Gurley (en ocasiones denominada rigidez equilibrada).

5 Los frontales poliméricos útiles en las etiquetas de la presente invención están disponibles comercialmente a partir de una variedad de fuentes tales como Avery Dennison Corp., Painesville, Ohio; AMTOPP, una división de Interplast Group LTD, Livingston, Nueva Jersey 07039, Exxon Mobil Chemical Co., Macdon, Nueva York 14502; AET Films, New Castle, Delaware 19720; y UCB Films Inc., Smyrna, Georgia 30080. Existe disponibilidad de películas transparentes y blancas.

10 Ejemplos específicos de películas de frontal de polipropileno útiles que se encuentran disponibles comercialmente incluyen las siguientes:

<u>Nombre de Película</u>	<u>Espesor</u>	<u>Tipo</u>	<u>Rigidez de Gurley (mg)</u>	
			<u>MD</u>	<u>CD</u>
Mobil BOPP W/343 TC	2	Transparente	15	18
AMTOPP BOPP	2	Transparente	16	17
UCB CA-200 BOPP	2	Transparente	25	28
AET CSL 111-125 C/S	3,2	Blanco	48	71

15 Se puede mejorar la energía superficial de ambas superficies del frontal por medio de tratamientos tales como descarga de corona, llama, plasma, etc., para proporcionar las propiedades deseadas a las superficies, tales como adhesión mejorada a las capas aplicadas posteriormente. Los procedimientos para el tratamiento de corona y el tratamiento de llama de películas poliméricas son bien conocidos por los expertos en la técnica. En una realización, se trata un frontal por medio de descarga de corona sobre la superficie superior y se trata con llama sobre la superficie inferior.

20 Las etiquetas de la presente invención también comprenden una capa nano-porosa 12 (en las Figuras 1-11) que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la superficie superior de la capa nano-porosa generalmente está en contacto con y se adhiere a la superficie inferior del frontal 11 o, en algunas realizaciones (por ejemplo, las Figuras 9-11) a la superficie inferior de la capa de metal 13. En otras realizaciones, los primeros o capas de promoción de la adhesión se pueden insertar entre el frontal polimérico y la superficie superior de la capa nano-porosa. Las capas nano-porosas útiles en la invención contienen poros que tienen un diámetro regular de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 nm, y las capas tienen un volumen de poros de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g. En otras realizaciones los diámetros de poro de las capas nano-porosas pueden variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 80 nm o de aproximadamente 80 a aproximadamente 50 nm, y los volúmenes de poros pueden variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,2 ml/g. En otra realización, el volumen de poros es de aproximadamente 1 ml/g o menos. Dichos tamaños de poros y volúmenes de poros proporcionan a las capas nano-porosas la absorción deseada y, cuando se desea, la transparencia. La presencia de la capa nano-porosa reduce significativamente el tiempo necesario para secar la etiqueta de película polimérica una vez que se ha aplicado a un sustrato. Se piensa que la capa nano-porosa absorbe agua procedente de la capa adhesiva de base acuosa provocando que la viscosidad del adhesivo aumente hasta que el adhesivo se seca y fija la etiqueta al sustrato que se pretende etiquetar.

30 En una realización, las capas nano-porosas comprenderán un aglutinante y partículas inorgánicas de tamaño nanométrico. Se puede preparar la capa nano-porosa a partir de una mezcla de un aglutinante y las partículas de tamaño nanométrico, generalmente en un diluyente o disolvente para el aglutinante. Las partículas inorgánicas de tamaño nanométrico mezcladas con el aglutinante generalmente tendrán un tamaño medio de las partículas principales de menos que aproximadamente 100 nm. En otra realización, el tamaño medio de las partículas principales puede variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 nm. Para capas nano-porosas transparentes, con frecuencia se usan partículas inorgánicas que tienen un diámetro medio de partículas principales de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 ó 20 nm.

35 La cantidad de partículas inorgánicas mezclada e incorporada al aglutinante puede variar a lo largo de un intervalo amplio. En una realización, la mezcla contendrá al menos 60 % en peso de productos inorgánicos basados en el peso de la mezcla. En otras realizaciones, la mezcla contendrá al menos un 65 % o incluso un 70 % en peso de las partículas. Las mezclas de aglutinante pueden contener aproximadamente 85 %, 90 % o incluso 95 % en peso de las partículas. La cantidad de partículas inorgánicas incluida en la mezcla vendrá determinada por una consideración de varios factores, incluyendo el tipo de partícula, el tamaño de partícula, la claridad deseada de la capa nano-porosa, etc.

45 El espesor de las capas nano-porosas utilizadas en las etiquetas de la invención puede variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 micras o más. En una realización, el espesor es de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 micras, y en otra realización de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 micras.

- El aglutinante que se puede utilizar en la capa nano-porosa puede ser cualquier monómero de formación de película; oligómero o polímero o sus combinaciones. Los aglutinantes pueden ser solubles en agua, solubles en disolvente orgánico, o insolubles en agua y en disolventes orgánicos ya que las composiciones de revestimiento se pueden aplicar en forma de disoluciones, suspensiones o emulsiones. Ejemplos no limitantes de aglutinantes útiles incluyen
- 5 poliuretanos, poliolefinas, poliacrilos, polimetacrilos, poliamidas, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poli(éteres de vinilo), poliacrilonitrilos, poliestirenos, polivinil pirrolidonas, poli(cloruros de vinilo), poli(óxidos de alquileno), proteínas, polímeros celulósicos, gelatina y copolímeros de uno o más monómeros incluyendo olefinas, (met)acrilatos, acetatos de vinilo, acetatos de alilo, cloruros de vinilo, acrilonitrilos, N-vinil pirrolidonas, N-vinil oxazolidonas, éteres vinílicos y otros monómeros alílicos y vinílicos.
- 10 En una realización, el aglutinante es un poliuretano. Los poliuretanos son normalmente los productos de reacción de los siguientes componentes: (A) un poliisocianato que tiene al menos dos funcionalidades de isocianato ($--NCO$) por molécula con (b) al menos un grupo reactivo de isocianato tal como un poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo o una amina. Poliisocianatos apropiados incluyen monómeros de diisocianato y oligómeros. Poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI) y sus derivados que contienen isocianurato; poliisocianatos cicloalifáticos tales como 4,4'-metilén bis(isocianato de ciclohexilo), 1,4-diisocianato de ciclohexano y sus derivados de isocianurato; poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano y sus derivados que contienen isocianurato. Se pueden usar las mezclas de productos de reacción de poliisocianatos. Los poliisocianatos contienen los productos de reacción de estos
- 15 diisocianatos que incluyen isocianurato, urea, alofanato, biuret, carbodiimida y grupos uretoimina.
- Ejemplos de poliisocianatos incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 1,12-dodecano, ciclobutano, 1,3-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil ciclohexano, bis(4-isocianato ciclohexil)metano, diisocianato de isoforona (IPDI), bis(4-isocianato ciclohexil)metano; diisocianato de 4,4'-metilén-diciclohexilo; 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametilhexano; 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano; ciclohexan-1,4-diisocianato, etc. Desmodur H® de Bayer Inc. se describe como HDI que tiene un contenido de NCO de 50 % y Desmodur W de Bayer Inc se describe como bis(4-isocianato-ciclohexil)metano que contiene 32 % de NCO.
- 25 En otra realización, el grupo reactivo de isocianato es un poliol. El poliol puede estar seleccionado entre los que se encuentran comúnmente en la fabricación de poliuretano. Incluyen los poliésteres que contienen, o terminados en, hidroxilo, poliéteres, policarbonatos, polioéteres, poliolefinas y poliésteramidas. Poli(poliol de éster) apropiados incluyen productos de reacción con terminación de hidroxilo de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, furan dimetanol, poli(dioles de éster) o sus mezclas, con ácidos dicarboxílicos o sus derivados formadores de éster. También se pueden usar los poliésteres obtenidos por medio de la polimerización de lactonas, tales como caprolactona.
- 30 Los poli(poliol de éster) útiles para la reacción de poliuretano incluyen los productos obtenidos por medio de la polimerización de un óxido cíclico que incluye óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano, o sus mezclas. Poli(poliol de éster) incluyen poli(poliol de oxipropileno) (PPO), poli(poliol de oxietileno) (PEO), poli(poliol de (oxietileno-co-oxipropileno)), poli(poliol de oxitetrametileno) (PTMO).
- Los poli(poliol de carbonato) para la reacción de poliuretano incluyen los productos representados por medio de los productos de reacción obtenidos haciendo reaccionar dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol con carbonatos de diarilo tales como carbonato de difenilo, o con fosgeno, o con un carbonato alifático, o con un carbonato cicloalifático. Poli(dioles de carbonato) comerciales incluyen dioles alifáticos de la serie Duracarb 120 y dioles cicloalifáticos de la serie Duracarb 140, ambos de PPG Industries.
- 40 En otra realización, el grupo reactivo de isocianato puede ser de tipo iónico, precursor iónico o no iónico. El grupo reactivo de isocianato incluye los compuestos que contienen hidrógeno activo tales como dioles, poliols, diaminas y poliaminas. Los grupos reactivos de isocianato incluyen tipos aniónico y catiónico. Tipos aniónicos incluyen ácidos dihidroxilo carboxílicos tales como ácido alfa,alfa-dimetilolpropiónico (DMPA), ácidos diamino carboxílicos tales como 1-carboxi, 1,5-diaminopentano y ácido 2-(aminoetil)aminoetil carboxílico; y diaminas de sulfonato. El tipo aniónico de grupos hidrófilo puede ser los que realmente forman las sales de grupos sulfo, sulfato, tiosulfato, fosfo, fosfono, fosfato o carboxi. Ejemplos de tipo catiónico incluyen grupos amino terciarios o precursores que fácilmente forman sales tales como amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o grupos de sales de sulfonio ternario.
- 45 Ejemplos específicos de los compuestos que contienen grupos precursores iónicos y dos o más grupos reactivos de isocianato incluyen trietanolamina, N-metildietanolamina y sus productos de poliesterificación y oxialquilación, monofosfato de trimetilolpropano y monosulfato, ácido bis-hidroximetilfosfónico, ácidos diaminocarboxílico incluyendo lisina, cisteína, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico y ácidos dihidroxialcanoicos incluyendo ácido 2,2-dimetilolpropiónico.
- 55 Cuando un grupo hidrófilo queda sin reaccionar en la preparación de un poliuretano entonces se puede añadir a la reacción un compuesto de neutralización del grupo hidrófilo. Las aminas o amoníaco tales como aminas terciarias, tales como trietanolamina, trietanolamina o N-metilmorfolina, y dietil amina o trietilamina, son eficaces como grupo

carboxílico de neutralización y producen un sitio hidrófilo aniónico neutralizado sobre el poliuretano. En una realización, un expansor de cadena que reacciona con el exceso o con los grupos isocianato disponibles en presencia de un medio acuoso y conduce a una dispersión acuosa de poliuretano de peso molecular elevado. Ejemplos seleccionados incluyen etilen diamina, dietilen triamina, trietilen tetramina, propilen diamina, butilen diamina, hexametilen diamina, ciclohexilen diamina, piperazina, tolilen diamina, xililen diamina e isoforona diamina.

Poliuretanos útiles incluyen poli(poliuretanos de éter) aromáticos, poli(poliuretanos de éter) alifático, poli(poliuretanos de éter) aromáticos, poli(poliuretanos de éter) alifáticos, poli(poliuretanos de caprolactama) aromáticos y poli(poliuretanos de caprolactama) alifáticos. Poliuretanos particularmente útiles incluyen poli(poliuretanos de éter) aromáticos, poli(poliuretanos de éter) alifáticos, poli(poliuretanos de éter) aromáticos y poli(poliuretanos de éter) alifáticos.

Ejemplos de poliuretanos comerciales incluyen Sancure 2710® y/o Avalure UR 445® (que son copolímeros equivalentes de polipropilenglicol, diisocianato de isoforona y ácido 2,2-dimetilpropiónico, que tiene el nombre de Ingrediente Cosmético de Nomenclatura Internacional "Copolímero PPG-17/PPG-34/IPDI/DMPA"), Sancure 878®, Sancure 815®, Sancure 1301®, Sancure 2715®, Sancure 1828®, Sancure 2026®, Sancure 1818®, Sancure 853®, Sancure 830®, Sancure 825®, Sancure 776®, Sancure 850®, Sancure 12140®, Sancure 12619®, Sancure 835®, Sancure 843®, Sancure 898®, Sancure 899®, Sancure 151®, Sancure 1514®, Sancure 1517®, Sancure 1591®, Sancure 2255®, Sancure 2260®, Sancure 2310®, Sancure 2725® y Sancure 12417® (todos ellos disponibles comercialmente en Noveon, Cleveland, Ohio), Bayhydrol DLN (disponible comercialmente en Bayer Corp., McMurray, Pa.), Bayhydrol LS-2033 (Bayer Corp.), Bayhydrol 123 (Bayer Corp.), Bayhydrol PU402A (Bayer Corp.), Bayhydrol 110 (Bayer Corp.), Witcobond W-320 (disponible comercialmente en Witco Performance Chemicals), Witcobond W-242 (Witco Performance Chemicals), Witcobond W-160 (Witco Performance Chemicals), Witcobond W-612 (Witco Performance Chemicals), Witcobond W-506 (Witco Performance Chemicals), NeoRez R-600 (un uretano de éter de politetrametileno ampliado con isoforona diamina disponible comercialmente en Avecia), NeoRez R-940 (Avecia), NeoRez R-960 (Avecia), NeoRez R-962 (Avecia), NeoRez R-966 (Avecia), NeoRez R-967 (Avecia), NeoRez R-972 (Avecia), NeoRez R-9409 (Avecia), NeoRez R-9637 (Avecia), NeoRez R-9649 (Avecia) y NeoRez R-9679 (Avecia).

Poliuretanos particularmente útiles son poli(poliuretanos de éter) alifáticos. Ejemplos de dichos poli(poliuretanos de éter) alifáticos incluyen Sancure 2710® y/o Avalure UR 445®, Sancure 878®, NeoRez R-600, NeoRez R-966, NeoRez R-967 y Witcobond W-320.

En una realización, el aglutinante es poli(poliuretano de éter). Ejemplos de estos aglutinantes incluyen los comercializados bajo los nombres de "Sancure 2060" (poli(poliuretano de éter)), "Sancure 2255" (poliéster-poliuretano), "Sancure 815" (poliéster-poliuretano), "Sancure 878" (poliéster-poliuretano) y "Sancure 861" (poliéster-poliuretano) por medio de la compañía Sannacor, con los nombres "Neorez R-974" (poliéster-poliuretano), "Neorez R-981" (poliéster-poliuretano) y "Neorez R-970" (poliéster-poliuretano) por medio de la compañía Avecia y la dispersión de copolímero acrílico comercializado con el nombre de "Neocryl XK-90" por la compañía Avecia.

En una realización, el aglutinante puede ser un acrilato de uretano. Estos materiales son oligómeros tales como Ebecry® 8806, que tienen un peso molecular de aproximadamente 2.000 y una viscosidad de aproximadamente 10.500 centipoise, a 150 °F (65,6°C) y fabricados y comercializados por Radcure Specialties, Inc. y Photomer® 6210 un oligómero de acrilato de uretano alifático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1400, una viscosidad de aproximadamente 1500 centipoise a aproximadamente 160 °F (71,1°C) y fabricado y comercializado por Henkel Corporation.

En otra realización, el aglutinante es poli(resina de acrílo o metacrilo). Según se usa en la presente memoria, un "poliacrílo" incluye poliacrílatos, poliacrílicos o poliacrilamidas y "polimetacrilo" incluye polimetacrílatos, polimetacrílicos o polimetacrilamidas. Estas resinas incluyen las derivadas de ácido acrílico, ésteres de acrilato, acrilamida, ácido metacrílico, ésteres de metacrilato y metacrilamida. Generalmente, el acrilato y el metacrilato contienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono en el grupo colgante, o de 1 a aproximadamente 18, o de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono en el grupo colgante.

Ejemplos de poliacrílicos comerciales y polimetacrílicos incluyen Gelva® 2497 (disponible comercialmente en Solutia Co., St. Louis, Mo.), Duraplus® 2 (disponible comercialmente en Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa.), Joncryl® 95 (disponible comercialmente en S.C. Johnson Polymer, Sturtevant, Wis.), SCX-1537 (S. C. Johnson Polymer), SCX-1959 (S.C. Johnson Polymer), SCX-1965 (S.C. Johnson Polymer), Joncryl® 530 (S.C. Johnson Polymer), Joncryl® 537 (S.C. Johnson Polymer), Glascol LS20 (disponible comercialmente en Allied Colloids, Suffolk, Va.), Glascol C37 (Allied Colloids), Glascol LS26 (Allied Colloids), Glascol LS24 (Ciba Specialty Chemicals), Glascol LE45 (Ciba Specialty Chemicals), Carboset® CR760 (disponible comercialmente en Noveon, Cleveland, Ohio), Carboset® CR761 (Noveon), Carboset® CR763 (Noveon), Carboset® 765 (Noveon), Carboset® 19X2 (Noveon), Carboset® XL28 (Noveon), Hycar 26084 (Noveon), Hycar 26091 (Noveon), Carbobond 26373 (Noveon), Neocryl® A-601 (disponible comercialmente en Avecia, Wilmington, Mass.), Neocryl® A-612 (Avecia), Neocryl® A-6044 (Avecia), Neocryl® A-622 (Avecia), Neocryl® A-623 (Avecia), Neocryl® A-634 (Avecia) y Neocryl® A-640 (Avecia).

En otra realización, el aglutinante es un copolímero termoplástico derivado de etileno o propileno y un monómero funcional seleccionado entre el grupo que consiste en acrilato de alquilo, ácido acrílico, ácido alquil acrílico, y combinaciones de dos o más de ellos. El término "copolímero" según se usa en la presente memoria incluye polímeros de dos o más monómeros, y de este modo incluye terpolímeros. En una realización, el monómero funcional está seleccionado entre acrilato de alquilo, ácido acrílico, ácido alquil acrílico y combinaciones de dos o más de ellos. Los grupos alquilo de los acrilatos de alquilo y de los ácidos alquil acrílicos normalmente contienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y, en una realización, de 1 a aproximadamente 2 átomos de carbono. El componente de monómero(s) funcional(es) del copolímero o terpolímero varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 por ciento en moles, y, en una realización, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en moles de la molécula de copolímero o terpolímero. Ejemplos incluyen: copolímeros de acrilato de etileno/metilo; copolímeros de etileno/etilacrilato; copolímeros de etileno/ácido acrílico; copolímeros de etileno/ácido metacrílico; copolímeros de etileno/ácido acrílico; polietilenos de baja densidad modificados con anhídrido; polietileno de baja densidad lineal modificado con anhídrido y mezclas de dos o más de ellos.

También se pueden usar los copolímeros de etileno/ácido acrílico que están disponibles en DuPont con el nombre comercial Nucrel. Estos incluyen Nucrel 0407, que tiene un contenido de ácido metacrílico de 4 % en peso y un punto de fusión de 109°C, y Nucrel 0910, que tiene un contenido de ácido metacrílico de 8,7 % en peso y un punto de fusión de 100°C. Los copolímeros de etileno/ácido acrílico disponibles en Dow Chemical con el nombre comercial de Primacor también son útiles. Estos incluyen Primacor 1430, que tiene un contenido de monómero de ácido acrílico de 9,5 % en peso, un punto de fusión de aproximadamente 97°C y una T_g de aproximadamente -7,7°C. Se pueden usar los copolímeros de etileno/acrilato de metilo disponibles en Chevron con el nombre comercial de EMAC. Estos incluyen EMAC 2205, que tiene un contenido de acrilato de metilo de 20 % en peso y un punto de fusión de 83°C, y EMAC 2268, que tiene un contenido de acrilato de metilo de 24 % en peso, y un punto de fusión de aproximadamente 74°C y una T_g de aproximadamente -40,6°C.

En una realización, el aglutinante es un ionómero (poliolefinas que contienen enlace iónico de cadenas moleculares). También se pueden usar resinas ionoméricas disponibles en DuPont con el nombre comercial de Surlyn. Estas están identificadas como que proceden de sodio, litio y cinc y copolímeros de etileno y ácido metacrílico. Estos incluyen Surlyn 1601, que es un ionómero que contiene sodio que tiene un punto de fusión de aproximadamente 90°C y una T_g de aproximadamente -20,6°C, Surlyn 1650, que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 97°C, Surlyn 1652 que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 100°C, Surlyn 1702 que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 93°C, Surlyn 1705-1 que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 95°C, Surlyn 1707 que es un ionómero que contiene sodio que tiene un punto de fusión de 92°C, Surlyn 1802 que es un ionómero que contiene sodio que tiene un punto de fusión de 99°C, Surlyn 1855 que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 88°C, Surlyn 1857 que es un ionómero que contiene cinc que tiene un punto de fusión de 87°C y Surlyn 1901 que es un ionómero que contiene sodio que tiene un punto de fusión de 95°C.

En una realización, el aglutinante es una combinación de un poliuretano y un poliacrilo. En esta realización, normalmente el poliuretano está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 %, o de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % de los sólidos de la composición de revestimiento. Normalmente, el poliacrilo está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 %, o de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % de los sólidos de la composición de revestimiento. La proporción de poliuretano con respecto a poliacrilo es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 9, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 4, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,5 a 1.

En otra realización, el aglutinante puede ser un poli(alcohol vinílico). Los poli(alcoholes vinílicos) útiles están disponibles comercialmente a partir de una variedad de fuentes. Celvol 205, Celvol 540 y Celvol 523 son poli(alcoholes vinílicos) disponibles en Celanese y estos polímeros tienen un grado de polimerización de 350-2000.

En otra realización, el aglutinante es un poliéster. El poliéster puede ser uno o más de los descritos para preparar los poliuretanos anteriores. En otra realización, los poliésteres se preparan a partir de varios glicoles o poliglicoles y uno o más ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos son materiales de película útiles. Poli(tereftalato de etileno) (PET) y PETG (PET modificado con ciclohexanodimetanol) son materiales formadores de película útiles que están disponibles a partir de una variedad de fuentes comerciales incluyendo Eastman. Por ejemplo, Kodar 6763 es un PETG disponible en Eastman Chemical. Otro poliéster útil de DuPont es Selar PT-8307 que es poli(tereftalato de etileno).

En otra realización, el aglutinante es una poliamida. Resinas de poliamida útiles incluyen resinas disponibles en EMS American Grilon Inc., Sumter, SC., con el nombre comercial general de Grivory tal como CF6S, CR-9, XE3302 y G-21. Grivory G-21 es un copolímero de nailon amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea de 125°C, un índice de flujo en masa fundida (DIN 53735) de 90 ml/10 min y un estiramiento hasta rotura (ASTM D638) de 15. Grivory CF65 es una resina de calidad de película de nailon 6/12 que tiene un punto de fusión de 135°C, un índice de flujo en masa fundida de 50 ml/10 min, y un estiramiento hasta rotura mayor que 350 %. Grilon GR9 es otra resina de calidad de película de nailon 6/12 que tiene un punto de fusión de 200°C, un índice de flujo en masa fundida de 200 ml/10 min y un estiramiento hasta rotura de 250 %. Grilon XE 3303 es una resina de calidad de

película de nailon 6,6/6,10 que tiene un punto de fusión de 200°C, un índice de flujo en masa fundida de 60 ml/10 min, y un estiramiento hasta rotura de 100 %. Otras resinas de poliamida útiles incluyen las disponibles comercialmente en, por ejemplo, International Paper of Wayne, Nueva Jersey con la línea de producto Uni-Rez, y resinas de poliamida basadas en dímeros disponibles en Bostik, Emery, Fuller, Henkel (con la línea de producto Versamid). Otras poliamidas apropiadas incluyen las producidas por medio de condensación de ácidos vegetales dimerizados con hexametileno diamina. Ejemplos de poliamidas disponibles en International Paper incluyen Uni-Rez 2665; Uni-Rez 2620; Uni-Rez 2623; y Uni-Rez 2695.

En otra realización, el aglutinante es una poliolefina. Las poliolefinas incluyen polímeros y copolímeros de monómeros olefínicos que contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-buteno, etc., o mezclas de dichos polímeros y copolímeros. En una realización, las poliolefinas comprenden homopolímeros y copolímeros de etileno y propileno. En una realización, las poliolefinas comprenden homopolímeros de propileno, y copolímeros tales como copolímeros de propileno-etileno y propileno-1-buteno. En otra realización, las poliolefinas son las que tienen un elevado contenido propilénico, ya sea de homopolímero de polipropileno o de copolímeros de propileno-etileno o mezclas de propileno y polietileno con bajo contenido de etileno, o copolímeros de propileno-1-buteno o mezclas de polipropileno y poli-1-buteno con bajo contenido de buteno. Se pueden utilizar varios polietilenos como material de película polimérica que incluye polietilenos de densidad baja, media y alta. Un ejemplo de polietileno de baja densidad útil (LDPE) es Rexene 1017 disponible en Huntsman. Un número de homopolímeros de propileno útiles está disponible comercialmente a partir de una variedad de fuentes, y algunos polímeros útiles incluyen: 5A97, disponible en Dow Chemical y que tiene un flujo en masa fundida de 12,0 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³; DX5E66, también disponible en Dow Chemical y que tiene un MFI de 8,8 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³; y WRD5-1057 de Dow Chemical que tiene un MFI de 3,9 g/10 min y una densidad de 0,90 g/cm³. Homopolímeros de propileno comerciales útiles se encuentran disponibles en Atofina y Montel.

Una variedad de copolímeros de propileno está disponible y es útil en la invención. Generalmente, los copolímeros de propileno comprenden copolímeros de propileno de hasta 10 % o incluso 20 % en peso de al menos otra olefina tal como etileno, 1-buteno, 1-penteno, etc. En una realización preferida, los copolímeros de propileno son copolímeros de propileno-etileno con contenidos etilénicos de aproximadamente 0,2 % a aproximadamente 10 % en peso. Dichos copolímeros se preparan por medio de técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica, y estos copolímeros están disponibles comercialmente en, por ejemplo, Dow Chemical. Un copolímero de propileno-etileno que contiene aproximadamente 3,2 % en peso de etileno está disponible en Dow Chemical con la designación D56D20. Otro copolímero de propileno-etileno de Dow Chemical es D56D8, que contiene 5,5 % en peso de etileno.

En otra realización, el aglutinante puede ser polivinilpirrolidona o un copolímero de una N-vinil pirrolidona con acetato de vinilo y/o acrilatos. Ejemplos de estos polímeros incluyen PUP K-90, PUP/VA S-630 y Viviprint III de ISP (International Specialty Products). En otra realización, el aglutinante es una polioxazolona soluble en agua. Un ejemplo de este tipo de polímero es poli(2-etil-2-oxazolona) de Polymer Chemistry Innovation con la designación de Aquazol 500.

En otra realización, el aglutinante es un polímero celulósico. Los polímeros celulósicos incluyen polímeros procedentes de celulosa tal como los conocidos en la técnica. Un ejemplo de polímero celulósico incluye ésteres de celulosa. Polímeros celulósicos útiles incluyen carboxietil celulosa, dextrina, metil celulosa, etil celulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetil celulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, butirato y acetato de celulosa y propionato y acetato de celulosa. Polímeros de nitrocelulosa ejemplares son Klucel-L, Natrosol 250-LR y Culminal MHPC 50, todos ellos de Hercules.

En otra realización, el aglutinante es un caucho. Estos cauchos incluyen cauchos sintéticos, tales como cauchos de isopreno, cauchos de neopreno, polímeros de polidieno tales como copolímeros de estireno-butadieno, terpolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de estireno-isopreno, polibutadieno, polialquenos, tales como polibuteno, poliisobuteno, polipropileno y polietileno. El caucho está basado en elastómeros, tales como copolímeros de bloques lineales, ramificados, injertados o radiales, representados por medio de las estructuras de dibloque A-B, tribloque A-B-A, estructuras acopladas o radiales (A-B)_n, y combinaciones de éstas, en las que A representa una fase termoplástica dura o bloque que no es gomosa o vítrea o cristalina a temperatura ambiente pero que es un fluido a temperaturas más elevadas, y B representa un bloque blando que es gomoso o elastomérico durante el uso o a temperatura ambiente. Estos elastómeros termoplásticos pueden comprender de aproximadamente 75 % a aproximadamente 95 % en peso de segmentos gomosos y de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso de segmentos no gomosos.

Los segmentos no gomosos o bloques duros comprenden polímeros de hidrocarburos aromáticos policíclicos y más particularmente hidrocarburos aromáticos sustituidos con vinilo que pueden ser de naturaleza monocíclica o bicíclica. Los bloques o segmentos gomosos son bloques poliméricos de homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados alifáticos. Se pueden usar materiales gomosos tales como poliisopreno, polibutadieno y cauchos de estireno y butadieno para formar el segmento o bloque gomoso. Segmentos gomosos particularmente útiles incluyen polidienos y cauchos de olefina saturados de copolímeros de etileno/butileno o etileno/propileno. Los cauchos últimos se pueden obtener a partir de los correspondientes restos de polialquileno insaturados tales como polibutadieno y poliisopreno por medio de su regeneración.

- Los copolímeros de bloques de hidrocarburos aromáticos de vinilo y dienos conjugados que se pueden utilizar incluyen cualquiera de los que exhiben propiedades elastoméricas. Los copolímeros de bloques pueden ser copolímeros de dibloque, tribloque, multibloque, bloque con forma de estrella y polibloque o bloques injertados. A lo largo de la presente memoria descriptiva y reivindicaciones, los términos dibloque, tribloque, multibloque, polibloque e injerto o la expresión bloque injertado, con respecto a las características estructurales de los copolímeros de bloques, deben entenderse por su significado normal como se define en la bibliografía en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol 2, (1985) John Wiley & Sons, Inc., Nueva 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.
- Los copolímeros de bloques se pueden preparar por medio de cualquiera de los procedimientos conocidos de copolimerización o polimerización de bloques que incluyen la adición secuencial de monómeros, adición incremental de monómeros, o técnicas de acoplamiento como se ilustra, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 3.251.905; 3.390.207; 3.598.887 y 4.219.627. Como es bien sabido, se pueden incorporar bloques copoliméricos ahusados en los copolímeros de multi-bloque por medio de copolimerización de una mezcla de un dieno conjugado y monómeros de hidrocarburo aromático de vinilo que utilizan la diferencia en sus tasas de reactividad de polimerización. Varias patentes describen la preparación de copolímeros de multi-bloque que contienen bloques copolímeros ahusados incluyendo las patentes de EE.UU. 3.251.905; 3.639.521 y 4.208.356, cuyas divulgaciones se incorporan por referencia en la presente memoria.
- Los dienos conjugados que se pueden utilizar para preparar los polímeros y copolímeros son los que contienen de 4 a aproximadamente 10 átomos de carbono y más generalmente, de 4 a 6 átomos de carbono. 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 las mezclas de estos dienos conjugados. Dienos conjugados útiles son isopreno y 1,3-butadieno.
- Ejemplos de hidrocarburos aromáticos de vinilo que se pueden utilizar 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. El hidrocarburo aromático de vinilo preferido es estireno.
- Ejemplos específicos de copolímeros de dibloque incluyen estireno-butadieno (SB), estireno-isopreno (SI) y sus derivados hidrogenados. Ejemplos de polímeros de tribloque incluyen estireno-butadieno-estireno (S.S.), estireno-isopreno-estireno (SIS), alfa-metilestireno-butadieno-alfa-metilestireno, y alfa-metilestireno-isopreno alfa-metilestireno. Ejemplos de copolímeros de bloques disponibles comercialmente incluyen los disponibles en Shell Chemical Company.
- Tras la hidrogenación de los copolímeros S.S. que comprenden un segmento gomoso de una mezcla de isómeros 1,4 y 1,2, se obtiene un copolímero de bloques de estireno-etileno-butileno estireno (SEBS). Similarmente, la hidrogenación de un polímero SIS produce un copolímero de bloques de estireno-etileno-propileno-estireno (STEPS).
- La hidrogenación selectiva de los copolímeros de bloques se puede llevar a cabo por medio de una variedad de procesos bien conocidos que incluyen la hidrogenación en presencia de catalizadores tales como níquel Raney, metales nobles tales como platino, paladio, etc., y catalizadores de metal de transición soluble. Procesos de hidrogenación apropiados que se pueden usar son aquellos en los que el copolímero o polímero que contiene dieno se disuelve en un diluyente de hidrocarburo inerte tal como ciclohexano o se hidrogena por medio de reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación soluble. Copolímeros de bloques hidrogenados particularmente útiles son los productos hidrogenados de los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno tales como polímero de bloques de estireno-(etileno/propileno)-estireno. Un número de copolímeros de bloques selectivamente hidrogenados se encuentra disponible comercialmente en Shell Chemical Company con la designación comercial general de "Keaton G.". Un ejemplo es Keaton G1652 que es un tribloque S.S. hidrogenado que comprende aproximadamente 30 % en peso de bloques terminales de estireno y un bloque medio que es un copolímero de etileno y 1-buteno (EB). Una versión de G1652 de peso molecular más bajo se encuentra disponible en Shell con la designación de Keaton G1650. Keaton G1651 es otro copolímero de bloques SEBS que contiene aproximadamente 33 % en peso de estireno. Keaton G1657 es un copolímero de dibloque SEBS que contiene aproximadamente 13 % en peso de estireno. Este contenido de estireno es menor que el contenido de estireno de Keaton G1650 y Keaton G1652.
- En otra realización, los copolímeros de bloques pueden también incluir polímeros funcionalizados tales como los que se pueden obtener haciendo reaccionar un reactivo de ácido monocarboxílico o dicarboxílico insaturado alfa, beta olefínicamente sobre copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente de hidrocarburos aromáticos de vinilo y dienos conjugados como se ha descrito anteriormente. La preparación de copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente de dienos conjugados e hidrocarburos aromáticos de vinilo que se han injertado con un reactivo de ácido carboxílico se describe en un número de patentes que incluyen las patentes de EE.UU. 4.578.429; 4.657.970 y 4.795.782, y las divulgaciones de estas patentes que se refieren a copolímeros de bloques hidrogenados selectivamente e injertados de dienos conjugados y compuestos aromáticos de vinilo, y la preparación de dichos

compuestos se incorporan por referencia en la presente memoria. La patente de EE.UU. 4.795.782 describe y proporciona ejemplos de la preparación de copolímeros de bloques injertados por medio del proceso de disolución y del proceso en masa fundida. La patente de EE.UU. 4.578.429 contiene un ejemplo de injertado de polímero de Keaton G1652 (SEBS) con anhídrido maleico con 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano por medio de una reacción en masa fundida en un dispositivo de extrusión de husillo doble. (Véase Col. 8; renglones 40-61).

Ejemplos de copolímeros hidrogenados selectivamente y maleados disponibles comercialmente de estireno y butadieno incluyen Keaton FG1901X, FG1921X y FG1924X de Shell, con frecuencia denominados copolímeros de SEBS hidrogenados selectivamente y maleados. FG1901X contiene aproximadamente 1,7% en peso de funcionalidad unida en forma de anhídrido succínico y aproximadamente 28 % en peso de estireno. FG1921X contiene aproximadamente 1 % en peso de funcionalidad unida en forma de anhídrido succínico y 29 % de estireno. FG1924X contiene aproximadamente 13 % de estireno y aproximadamente 1 % de funcionalidad unida en forma de anhídrido succínico.

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

En otra realización, los aglutinantes son copolímeros de etileno y alfa-olefina. Estos copolímeros incluyen copolímeros de etileno-propileno o etileno-propileno-dieno. En cualquier caso, el contenido medio de etileno del copolímero podría ser tan bajo como aproximadamente 20 % y tan elevado como de 90 % a 95 % en base en peso. El resto es bien propileno o bien dieno. En una realización preferida, los copolímeros contendrán de aproximadamente 50 % ó 60 % en peso a aproximadamente 80 % en peso de etileno.

Los copolímeros de etileno y alfa olefina están disponibles comercialmente a partir de una variedad de fuentes. Por ejemplo, una variedad de copolímeros de etileno/propileno está disponible en Polysar Corp. (Bayer) con la designación comercial general "POLYSAR". Ejemplos particulares incluyen POLYSAR EPM 306 que es un copolímero de etileno/propileno que contiene 68 por ciento en peso de etileno y 32 por ciento en peso de propileno; POLYSAR EPDM 227 es un copolímero de etileno, propileno y un 3 5 de ENB, en el que la proporción de etileno/propileno es de 75/25. Un ejemplo de un copolímero que contiene una cantidad más pequeña de etileno es POLYSAR EPDM 345 que contiene 4 % de ENB y la proporción en peso de etileno/propileno es de 60/40. Bayer XF-004 es un EPDM experimental que contiene 65 por ciento en peso de etileno, 32 % en peso de propileno y 3 % en peso de norbornadieno (NB). Otro grupo de cauchos de etileno/propileno está disponible en Bayer con la designación comercial general "BUNA AP". En particular, BUNA AP301 es un copolímero de etileno/propileno que contiene 51 % de etileno y 49 % de propileno; BUNA AP 147 es un copolímero que contiene 4 % de ENB y la proporción en peso de etileno/propileno es de 73/27.

Los cauchos de etileno/propileno también están disponibles en Exxon Chemical Company. Un ejemplo es VISTALON 719 que tiene un contenido típico de etileno de 75 %, una viscosidad típica de Mooney (a 127°C) de 54, y un peso específico de 0,87.

En otra realización, el aglutinante es un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo. Ejemplos de estos polímeros incluyen poli(acetato de vinilo), poli(acetato de etilen vinilo), ácido acrílico o resinas de acetato de etilen vinilo modificadas con acrilato, copolímeros de acetato de vinilo/etileno modificados con ácido, anhídrido o acrilato; copolímeros de acrilato/etileno modificados con ácido o anhídrido. Ejemplos de copolímeros disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen copolímeros de acetato de vinilo/etileno disponibles en Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, Pa., con marca comercial AIRFLEX. Ejemplos incluyen AIRFLEX 465® (65 % de sólidos) y AIRFLEX 7200® (72-74 % de sólidos). Otro polímero de emulsión de EVA apropiado es AIRFLEX 426®, un polímero de EVA carboxilado de elevado contenido en sólidos y parcialmente funcionalizado con grupos carboxilo. AIRFLEX 430® es un terpolímero de etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo. Se piensa que los polímeros de emulsión de EVA de tipo AIRFLEX se estabilizan con hasta aproximadamente 5 % en peso de poli(alcohol vinílico) (PVOH) y/o, en algunas formulaciones, un tensioactivo no iónico.

Ejemplos de copolímeros disponibles comercialmente que se pueden usar incluyen copolímeros de acetato de vinilo/etileno disponibles en DuPont con el nombre comercial de Elvax. Estos incluyen Elvax 3120, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 7,5 % en peso y un punto de fusión de 99°C, Elvax 3124, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 9 % en peso y un punto de fusión de 77°C, Elvax 3150, que tiene un contenido de acetato de 15 % en peso y un punto de fusión de 92°C, Elvax 3174 que tiene un contenido de acetato de vinilo de 18 % en peso y un punto de fusión de 86°C, Elvax 3177, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 20 % en peso y un punto de fusión de 85°C, Elvax 3190, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 25 % en peso y un punto de fusión de 77°C, Elvax 3175, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 28 % en peso y un punto de fusión de 73°C, Elvax 3180 que tiene un contenido de acetato de vinilo de 28 % en peso y un punto de fusión de 70°C, Elvax 3182, que tiene un contenido de acetato de vinilo de 28 % en peso y un punto de fusión de 73°C, y Elvax 3185 que tiene un contenido de acetato de vinilo de 33 % en peso y un punto de fusión de 61°C y Elvax 3190LG que tiene un contenido de acetato de vinilo de 25 % en peso, un punto de fusión de 77°C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente -38,6°C. Ejemplos comerciales de polímeros disponibles incluyen Escorene UL-7520, un copolímero de etileno con 19,3 % de acetato de vinilo (Exxon).

En una realización, el aglutinante es poliestireno. Los poliestirenos incluyen homopolímeros así como copolímeros de estireno y estireno sustituido tal como alfa-metil estireno además de los polipéptidos descritos anteriormente. Ejemplos de copolímeros de estireno incluyen: acrilonitrilo-buteno-estireno (ABS); copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN); estireno butadieno (SB); estireno-anhídrido maleico (SMA); y estireno-metacrilato de metilo (SMMA); etc.. Un ejemplo de copolímero de estireno útil es KR-10 de Phillip Petroleum Co. Se piensa que KR-10 es un copolímero de estireno con 1,3-butadieno. Otro poliestireno útil es un copolímero de estireno y un acrilato de alquilo en el que el resto alquilo tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Acrilato de butilo es especialmente útil como comonomero de estireno. Una fuente particular disponible comercialmente del copolímero es la dispersión de copolímero de estireno/acrilato de butilo disponible con el nombre comercial ACRONAL S312D, S320D y S305D de BASF.

En una realización, el aglutinante es un copolímero de estireno-acrilo. El componente acrílico se ha descrito anteriormente. En una realización, el acrilo puede ser un ácido acrílico o un éster, un acrilonitrilo o sus análogos metacrílicos. Ejemplos de estas resinas incluyen Microgel E-1002, E-2002, E-5002 (emulsión de resina acrílica de estireno, disponibles en Nippon Paint Co., Ltd.) Voncoat 4001 (emulsión acrílica, disponibles en Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Voncoat 5454 (emulsión de resina acrílica de estireno, disponible en Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), SAE 1014 (emulsión de resina acrílica de estireno, disponible en Nippon Zeon Co., Ltd.), Saivinol SK-200 (emulsión de resina acrílica, disponible en Sainen Chemical Industry Co., Ltd.), Nanocryl SBCX-2821 (emulsión de resina acrílica modificada con silicona, disponible Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), Nanocryl SBCX-3689 (emulsión de resina acrílica modificada con silicona, disponible en Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.), #3070 (emulsión de resina polimérica de metilo y ácido metacrílico, disponible en Mikuni Color Limited), SG-60 (emulsión de resina de estireno-acrilo, disponible en Gifu Chemical Co. Ltd.) y Grandol PP-1000 (emulsión de resina de estireno-acrilo, disponible en Dainippon Ink & Chemicals, Inc.).

En otra realización, el aglutinante es resina de poli(cloruro de vinilo) (en ocasiones denominada en el presente documento resinas de PVC). Estas resinas son bien conocidas y son homopolímeros de cloruro de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo con una cantidad pequeña en peso de uno o más comonomeros insaturados etilénicamente que son copolimerizables con el cloruro de vinilo. Ejemplos de estos comonomeros etilénicamente insaturados incluyen haluros vinílicos, tales como fluoruro de vinilo y bromuro vinilo; alfa-olefinas, tales como etileno, propileno y butileno; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y hexanoato de vinilo o sus productos parcialmente hidrolizados, tales como alcohol vinílico, éteres vinílicos, tales como éter de metilo y vinilo, éter de propilo y vinilo y éter de butilo y vinilo; ésteres acrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, y otros monómeros, tales como acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y maleato de dibutilo. Generalmente, se conocen dichas resinas y muchas se encuentran comercialmente disponibles. Una resina de poli(cloruro de vinilo) particularmente útil es el homopolímero de cloruro de vinilo.

Ejemplos de resinas de poli(cloruro de vinilo) que están disponibles comercialmente incluyen GEONÓ 92, una resina de PVC de suspensión porosa de peso molecular medio-alto; GEONÓ 128, una resina de poli(cloruro de vinilo) de calidad de dispersión de peso molecular elevado; y GEONÓ 11X 426FG, una resina de PVC de peso molecular medio. Las resinas de GEONÓ están disponibles en Geon Company. Los pesos moleculares medios expresados en número de las resinas de PVC útiles en la presente invención pueden variar de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 80.000, y un intervalo típico de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 60.000.

Las partículas inorgánicas de tamaño nanométrico que se incluyen en las mezclas utilizadas para formar las capas nano-porosas de las etiquetas de la presente invención normalmente tienen un diámetro medio de partículas principales de menos que 100 nanómetros (nm). En una realización, el diámetro medio de partículas principales puede variar de aproximadamente 5 a 40 nanómetros, y en otra realización, el diámetro medio de partículas primarias está dentro del intervalo de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 nanómetros. En otra realización, el diámetro medio de partículas primarias está dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 nanómetros. En una realización, las partículas inorgánicas que se utilizan en las capas nano-porosas de la presente invención son las que tienen un área superficial de al menos 1 m²/g. El área superficial puede variar hasta aproximadamente 200 m²/g o más. El área superficial de las partículas inorgánicas se determina por medio del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) descrito en J. American Chemical Society, Volumen 60, página 309 (1938). Este método está basado en la absorción de nitrógeno gaseoso.

Ejemplos de partículas de tamaño nanométrico que son útiles en la presente invención incluyen sílice coloidal, alúmina coloidal, soles compuestos de sílice-alúmina, gel de sílice de tamaño nanométrico, dióxido de titanio de tamaño nanométrico, carbonatos de calcio de tamaño nanométrico, o sus mezclas. En una realización, las partículas inorgánicas están seleccionadas entre sílice coloidal y alúmina coloidal que se caracterizan por tener diámetros medios de partículas principales de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 nm. Algunas de estas partículas porosas de tamaño nanométrico están disponibles comercialmente. Por ejemplo, las alúminas coloidales están disponibles en CONDEA Vista Company, 900 Threaneedle, Houston, Texas 77224 con los nombres comerciales generales Dispalsal y Dispalsal. Dispalsal 18N4-20 es un sistema líquido de alúmina y bohemia que contiene 20 % de óxido de aluminio. El tamaño de las partículas principales de alúmina es de 15 nm, y el tamaño de las partículas dispersadas es de 120 nm. Dispalsal 23N4-20 es otro sistema líquido de alúmina y bohemia que tiene un tamaño de partículas dispersadas de 100 nm. Dispalsal 14N4-25 es un sistema líquido de alúmina y bohemia que contiene 25 %

de alúmina y que tiene un tamaño de partículas dispersadas de 140 nm.

Soles de alúmina útiles están disponibles en Nissan Chemical Industries con las designaciones generales Aluminasol#1, Aluminasol 100 y Aluminasol 200.

5 La sílice coloidal (soles de sílice) útil en la presente invención está disponible comercialmente en Nissan Chemical Industries con las designaciones Snowtex ST-PS-S, Snowtex ST-PS-MO, Snowtex ST-PS-M, Snowtex ST-OUP y Snowtex ST-UP; de DuPont Specialty Chemicals con las designaciones Ludox CL y Ludox AM; y en Grace Division con la designación Sylojet 4000 C. Los geles de sílice sub-micrónicos (o de tamaño nanométrico) útiles en la presente invención se encuentran disponibles comercialmente en Grace Division. Un ejemplo es Sylojet 703.

10 Se pueden incluir otros aditivos en las mezclas (composiciones) usadas para formar la capa nano-porosa con el fin de obtener las características deseadas, tales como ceras, desespumantes, tensioactivos, colorantes, anti-oxidantes, tensioactivos, agentes de ajuste de pH, estabilizadores UV, luminiscentes, agentes de reticulación, agentes antiestáticos, agentes anti-formación de bloques, humectantes, agentes anti-deslizamiento, biocidas, etc. De este modo, la capa nano-porosa puede contener uno o más agentes blanqueadores fluorescentes o
15 abrillantadores opcionales diseñados para realzar los colores y enmascarar el amarilleo. Estos aditivos son incoloros frente a los compuestos orgánicos débilmente coloreados que absorben la luz ultravioleta y re-emiten una luz fluorescente azul. Un número de agentes blanqueadores fluorescentes está disponible comercialmente tal como en Ciba Specialty Chemicals con las designaciones comerciales generales Ciba®Uvitex® y Ciba®Tinopal®. Ejemplos específicos incluyen: Ciba Uvitex FP, que es 4,4'-bis(2-metoxiestiril)-1,1'-bifenilo; Ciba Uvitex OB que es 2,5-tiofenendiilbis (5-tec-butyl-1,3-benzoxazol); Ciba Uvitex OP-ONE que es 4,4'-bis(benzoxazol-2-il)estilbeno; Ciba
20 Tenopal SFP; y Ciba Tenopal PT. Un ejemplo de tensioactivo útil es Sylwet 7210, una organosilicona de Witco.

Se ha observado que la capa nano-porosa disipa la condición de carga estática del lado de la etiqueta que contiene la capa nano-porosa. En una realización, la capa inferior de la capa nano-porosa exhibe una carga electrostática tal como, por ejemplo, de aproximadamente 2 a 4 kilovoltios.

25 En una realización, la capa nano-porosa incluye una cera. La cera normalmente está presente en una cantidad de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 10 %, o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 5 % de los sólidos de la composición de revestimiento. La cera contribuye a mejorar la resistencia al rallado. En una realización, las partículas de la cera tienen un tamaño menor que 5, o menor que 0,5 micras. El punto de fusión de la cera o de la mezcla de ceras preferentemente varía de 50-150°C. Además, las partículas de la microdispersión pueden contener una pequeña cantidad de aditivos grasos oleosos y pastosos, uno o más tensioactivos y uno o más
30 principios activos liposolubles comunes.

Las ceras incluyen sustancias naturales (animal o planta) o sintéticas que son sólidas a temperatura ambiente (20-25°C). En una realización, son insolubles en agua, solubles en aceites y son capaces de formar una película que repele el agua. Una definición de ceras se proporciona, por ejemplo, en P.D. Dorgan, Drug and Cosmetic Industry, Diciembre 1983, pp. 30-33. La(s) cera(s) incluye(n) cera de carnauba, cera de candelilla y cera de alfalfa, y sus
35 mezclas.

Además de estas ceras, la mezcla de ceras también puede contener una o más de las siguientes ceras o familias de ceras; cera de parafina, ozoquerita, ceras de plantas, tales como cera de olivo, cera de arroz, cera de yoyoba hidrogenada o ceras absolutas de flores, tales como cera esencial de flor de grosella negra comercializada por la
40 compañía Bertin (Francia), ceras animales, tales como cera de abeja o cera de abeja modificada (cerabellina); otras ceras o materiales de partida céreos; ceras marinas, tales como las comercializadas por la compañía Sophim con el identificador M82; ceramidas sintéticas o naturales, y las ceras de polietileno y poliolefina en general. Las ceras de plantas de carnauba (extracto de Copernicia cerifera), candelilla (extracto de Euphorbia cerifera y Pedilantus pavonis) y alfalfa (extracto de Stipa tenacissima) son productos comerciales. Ejemplos de ceras disponibles comercialmente son Aquacer 499, 520, 537, 608 disponibles en Byk Cera.

45 En otra realización, la capa nano-porosa puede incluir un agente de reticulación. Cuando está presente, la cantidad de agente de reticulación puede variar de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 20 %, o de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 1,5 %, o de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1 % en peso, basado en los sólidos de la capa. El agente de reticulación puede ser cualquiera de los conocidos en la técnica. Los agentes de reticulación pueden ser orgánicos o inorgánicos. Se puede usar una combinación de agentes de
50 reticulación. Los agentes de reticulación incluyen compuestos epoxi, aziridina polifuncionales, melaminas de metoxialquilo, triazinas, poliisocianatos, carbodiimidias, cationes metálicos polivalentes y similares. El agente de reticulación proporcionado por Avecia Resins con el nombre comercial de Neocryl CX 100 y el agente de reticulación suministrado por EIT Industries con el nombre comercial de XAMA-7 son ejemplos específicos de agentes de reticulación de aziridina polifuncional y el agente de reticulación suministrado por Union Carbide con el nombre
55 comercial de Ucarlink XL-29SE es un ejemplo específico de agente de reticulación de carbodiimida polifuncional que se puede usar. En otra realización, el agente de reticulación es un agente de reticulación que contiene un metal. Los agentes de reticulación incluyen catalizadores organometálicos que contienen metales del grupo III-A, IV-A, V-A, VI-A, VIII-A, I-B, II-B, III-B, IV-B y V-B. Agentes de reticulación particularmente útiles son dioctoato de estaño, naftenato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dióxido de dibutilestaño, dioctoato de dibutil estaño,

quelatos de circonio, quelatos de aluminio, titanatos de aluminio, isopropóxido de titanio, trietilen diamina, ácido p-toluen sulfónico, ácido n-butyl fosfórico y sus mezclas. Un ejemplo de agente de reticulación basado en circonio es Bacote 20 de Magnesium Electron Ltd.

5 En una realización, las composiciones utilizadas para formar la capa nano-porosa pueden contener agua y/o otro diluyente apropiado tal como alcohol, tolueno, heptano, metiletilcetona, etilacetato, etc. Normalmente, el diluyente está presente en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 % en peso.

10 En una realización, la composición usada para formar la capa nano-porosa se reviste sobre el frontal polimérico. Los frontales de película pueden ser estructuras de monocapa o de multicapa. Las estructuras de multicapa se pueden someter a co-extrusión o se pueden laminar.

15 La capa nano-porosa se puede formar sobre los frontales de varias formas, por ejemplo por medio de un revestimiento de grabado (por ejemplo, grabado directo, grabado inverso, etc.), boquilla de rendija, revestimiento de contraste, revestimiento con rodillos, revestimiento con rodillos o un proceso de colada. La elección de un determinado método de producción depende de las características de las materias primas y del espesor deseado de la capa nano-porosa.

El secado del sistema basado en agua o diluyente se puede llevar a cabo por medio de técnicas de secado usuales, por medio de microondas o por medio de secado por infrarrojos. Se pueden curar térmicamente los sistemas sin disolvente, por medio de curado UV o curado por haz de electrones.

20 Alternativamente, se puede someter la capa nano-porosa a extrusión sobre el frontal polimérico. En otra realización, se pueden conformar las capas frontal y nano-porosa por medio de co-extrusión.

25 En una realización, la capa nano-porosa se aplica a un frontal de la siguiente forma. Se aplica una composición nano-porosa que es una dispersión o emulsión que contiene un (o más) aglutinante(s) y una o más partículas de tamaño nanométrico, a un frontal de película por medio de técnicas conocidas en la industria. En un horno ventilado, se evapora el diluyente o el agua, después de lo cual se obtiene una capa nano-porosa con el espesor deseado. Si se desea, se pueden proporcionar una o más capas entre el frontal de película y la capa nano-porosa. Estas pueden servir para obtener determinadas características adicionales deseadas, tales como una mejor adhesión, un color deseado, opacidad, etc.

30 Los siguientes Ejemplos 1-35 ilustran composiciones que contienen partículas de tamaño nanométrico y un aglutinante que son útiles para formar las capas nano-porosas usadas en la presente invención, y su preparación. Estos ejemplos son ilustrativos y no se pretende que sean limitantes del alcance. A menos que se indique lo contrario, en los siguientes ejemplos, las reivindicaciones o en cualquier otro lugar de la memoria descriptiva escrita, las temperaturas son temperaturas ambiente, las presiones son presiones atmosféricas, las cantidades son partes en peso y las temperaturas son grados Celsius.

Ejemplo 1

35 Se introducen 650 partes de agua desionizada en un recipiente de dos litros equipado con un agitador propulsor de 5 álabes, y se añaden al agua a temperatura ambiente, 30 partes de Celvol 540 y 45 partes de Celvol 523 con agitación. Posteriormente, se aumenta la temperatura de la mezcla hasta 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 40 minutos. Posteriormente, se deja que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente, y se añaden 2,4 partes de disolución de bicarbonato de sodio de 5 %, 0,3 partes de Silwett L7210 (un tensioactivo de sílicona de Witco) y 0,06 partes de Kathon LX (1,5 %) con agitación para formar una disolución de aglutinante.

40 En un recipiente separado equipado con un agitador propulsor de 4 álabes, se prepara la composición de revestimiento añadiendo 50 partes de la disolución de aglutinante preparada anteriormente a 100 partes de Dispall 18N4-20 con agitación a temperatura ambiente. Se continúa la agitación durante 30 minutos.

Ejemplos 2-19

45 Se repite el procedimiento general del Ejemplo para preparar la composición de revestimiento variando el aglutinante y el pigmento, así como sus cantidades, como viene indicado en la Tabla siguiente.

Tabla

Composiciones de Revestimiento*				
Ejemplo	Aglutinante Celvol 205 (partes en peso)	Partículas de tamaño nanométrico (partes en peso)		
		Dispall 14 N4-25	Dispall 18N4-20	Dispall 23N4-20
2	7	93		

ES 2 424 838 T3

<u>Composiciones de Revestimiento*</u>				
Ejemplo	Aglutinante Celvol 205 (partes en peso)	Partículas de tamaño nanométrico (partes en peso)		
		Dispal 14 N4-25	Dispal 18N4-20	Dispal 23N4-20
3	10	90		
4	15	85		
5	20	80		
6	30	70		
7	40	60		
8	7		93	
9	10		90	
10	15		85	
11	20		80	
12	30		70	
13	40		60	
14	7			93
15	10			90
16	15			85
17	20			80
18	30			70
19	40			60

* Todos los ejemplos contenían 0,01 partes en peso de Sylwet 7210.

Ejemplos 20-35

Se siguió el procedimiento general del Ejemplo 1 exceptuando que se variaron el aglutinante, las partículas de pigmento de tamaño nanométrico como viene indicado en la Tabla siguiente.

Tabla

<u>Composiciones de Revestimiento*</u>			
Ejemplo	Aglutinante	Partículas de tamaño nanométrico	Aglutinante Partícula Proporción en peso
20	Celvol 540	Aluminasol 200	20/80
21	Celvol 540	Aluminasol #1	7,8/91,2
22	Celvol 540	Aluminasol #1	20/80
23	KluceI-L	Aluminasol #1	15/85
24	Celvol 540/S-630	Aluminasol #1	26/15/58
25	KluceI L	Sylojet 703	70/30
26	Celvol 540	Sylojet 703	70/30
27	Celvol 205	Sylojet 4000C	7,0/93
28	Celvol 205	Sylojet 4000C	30/70
29	Celvol 540	Ludox CL	40/60
30	Celvol 540	Snowtex ST-OUP	18/82
31	Celvol 540	Snowtex ST-PS-MO	40/60

<u>Composiciones de Revestimiento*</u>			
Ejemplo	Aglutinante	Partículas de tamaño nanométrico	Aglutinante Partícula Proporción en peso
32	Celvol 540	Snowtex ST-PS-M	20/80
33	Celvol 540	Snowtex ST-PS-M	40/60
34	Celvol 540	Snowtex ST-PS-M	60/40
35	Celvol 540	Snowtex ST-PS-S	20/80

5 Como se ha comentado anteriormente, las etiquetas de la invención también pueden comprender una capa de metal 13 que recubre la superficie superior del frontal (Figuras 2 y 6-8) o que recubre la superficie inferior del frontal (Figuras 9-11). En una realización, la capa de metal está en contacto con y se adhiere a la superficie superior del frontal que se ha podido tratar previamente con corona o con llama. Se puede aplicar el revestimiento de metal a las superficies superiores o inferiores del frontal por medio de métodos conocidos tales como electrometalizado, metalizado por bombardeo, metalizado a vacío, impresión, etc. En algunos casos, se pueden aplicar imprimaciones químicas u otras composiciones promotoras de adhesión, a la superficie del frontal para aumentar la adhesión del metal al frontal.

10 El metal de la capa de metal, puede ser cualquier número de metales incluyendo estaño, cromo, níquel, acero inoxidable, cobre, aluminio, indio, oro, plata y sus aleaciones. La capa de metal, en una realización, tiene un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 micras, y en otra realización, de aproximadamente 0,5 (0,00127 cm) a aproximadamente 3 milésimas de pulgada (0,00762 cm). Alternativamente, el peso de revestimiento de la capa de metal puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 g/m² o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 ó 3 g/m².

15 Las películas metalizadas útiles están disponibles comercialmente. Ejemplos de dichas películas metalizadas incluyen las siguientes:

Metalizado	Rigidez de Gurley (mg)			
	<u>Nombre de Película</u>	<u>Espesor (milésimas de pulgada) (cm)</u>	<u>MD</u>	<u>CD</u>
	Mobil 50 ML 534 Met BOPP	2 (0,00508)	14	24
	AET met OPP	3,5 (0,00889)	54	81
	AET met PET	2,3 (0,005842)	35	36
	AET OPP MCS 211-125 cls	3,2 (0,008382)	41	70

20 Aunque no se muestra en las Figuras 1-11, las etiquetas de la presente invención pueden contener una capa de composición receptora de tinta sobre la capa frontal 11 o la capa de metal 13 que mejora la aptitud de impresión del frontal o de la capa de metal, y la calidad de la capa de impresión obtenida de este modo. Se conocen en la técnica una variedad de dichas composiciones, y generalmente, estas composiciones incluyen un aglutinante y un pigmento, tal como sílice o talco, dispersado en el aglutinante. La presencia del pigmento disminuye el tiempo de secado de algunas tintas. Un número de composiciones receptoras de tinta se describe en la patente de EE.UU. 6.153.288 (Shih et al) y la divulgación de esta patente se incorpora por referencia en la presente memoria. Además de las composiciones receptoras de tinta descritas en la patente 6.153.288, también se pueden utilizar las composiciones descritas anteriormente para la capa nano-porosa como capa receptora de tinta.

25 Las etiquetas de la presente invención pueden comprender, y generalmente comprenden, una o más capas de impresión. En una realización, ilustrada en las Figuras 7 y 8, se adhiere una capa de impresión 14 a la superficie superior de la capa de metal 13. En la realización que se ilustra en las Figuras 10 y 11, la capa de impresión 14 está en contacto con la superficie superior de la capa frontal 11.

30 La capa de impresión puede ser una capa de tinta o una capa de gráficos, y la capa de tinta puede ser una capa de impresión mono-coloreada o multi-coloreada dependiendo del mensaje impreso y/o del diseño de dibujo pretendido. Estos incluyen, datos impresos variables tales como números de serie, códigos de barras, marcas comerciales, etc. Normalmente, el espesor de la capa de impresión está dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 micras, y en una realización de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 micras, y en otra realización aproximadamente 3 micras. Las tintas usadas en la capa de impresión incluyen tintas curables por radiación o basadas en disolvente, de base acuosa disponibles comercialmente. Ejemplos de estas tintas incluyen Sun Sheen (un producto de Sun Chemical identificado como tinta de poliamida apto para dilución de alcohol), Suntex MP (un producto de Sun Chemical identificado como tinta de base de disolvente formulada para sustratos revestidos acrílico de impresión superficial, sustratos revestidos con PVDC y películas de poliolefina), X-Cel (un producto de

Water Ink Technologies identificado como tinta de película de base acuosa para sustratos de impresión de película), Uvliith AR-109 Rubine Red (un producto de Daw Ink identificado como tinta UV) y CLA91598F (un producto de Sun Chemical identificado como una tinta de base de disolvente negra de multi-enlace).

5 En una realización, la capa de impresión comprende un poliéster/tinta de vinilo, una tinta de poliamida, una tinta acrílica y/o una tinta de poliéster. La capa de impresión se forma de manera convencional por medio de deposición, impresión por grabado o similar, de una composición de tinta que comprende una resina del tipo descrito anteriormente, un pigmento o colorante apropiado y uno o más disolventes volátiles apropiados sobre una o más áreas de la capa de metal. Tras la aplicación de la composición de tinta, el(los) componente(s) de disolvente volátil(es) de la composición de tinta se evapora(n), dejando únicamente los componentes de tinta volátiles para formar la capa de impresión. Un ejemplo de resina apropiada para su uso en la formación de una tinta de poliéster es ViTEL® 2700 (Bostik-Findely) - una resina de copoliéster que tiene una resistencia a la tracción elevada (7000 psi) y un estiramiento bajo (4 % de estiramiento). Una composición de tinta de poliéster basada en ViTEL® 2700 puede comprender 18 % de ViTEL®2700, 6 % de un pigmento, 30,4 % de acetato de n-propilo (NP Ac) y 46,5 % de tolueno. Como se puede apreciar fácilmente, ViTEL® 2700 es, sin duda, la única poli(resina de éster) que se puede usar para formular la tinta de poliéster, y los sistemas de disolvente, diferentes de un sistema un NP Ac/tolueno, pueden resultar apropiados para su uso con ViTEL®2700, así como también con otras resinas de poliéster. Un ejemplo de composición adhesiva de poliéster comprende 10,70 % en peso, resina de poliéster ViTEL® 2300; 10,70 % en peso, resina de poliéster ViTEL® 2700; 1,1% en peso, plastificante BENZOFLEX S204; 1,1% en peso, promotor de adhesión HULS 512; 19,20 % en peso, tolueno; y 57,10 % en peso, etil metil cetona.

20 Se puede mejorar la adhesión de la tinta a la superficie de la capa de metal, si fuese necesario, por medio de técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, como se ha mencionado anteriormente, se puede aplicar una imprimación de tinta u otro promotor de adhesión de tinta a la capa de metal o la capa frontal antes de la aplicación de la tinta. Alternativamente, se puede tratar con corona o llama la superficie del frontal para mejorar la adhesión de la tinta a la capa frontal.

25 Las imprimaciones de tinta útiles pueden ser transparentes u opacas y las imprimaciones pueden estar basadas en disolventes o ser de base acuosa. En una realización, las imprimaciones son curables por radiación (por ejemplo, UV). Normalmente, la imprimación de tinta está formada por una laca y un diluyente. Normalmente, la laca está formada por una o más poliolefinas, poliamidas, poliésteres, copolímeros de poliéster, poliuretanos, polisulfonas, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, ionómeros basados en sales de sodio o cinc o ácido etilen metacrílico, poli(metacrilatos de metilo), polímeros acrílicos y copolímeros, policarbonatos, poliacrilonitrilos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y mezclas de dos o más de ellos. Ejemplos de diluyentes que se pueden usar incluyen alcoholes tales como etanol, isopropanol y butanol; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de propilo y acetato de butilo; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; cetonas tales como acetona y etil metil cetona; hidrocarburos alifáticos tales como heptano; y sus mezclas. La proporción de laca con respecto a diluyente depende de la viscosidad requerida para al aplicación de la imprimación de tinta, estando la selección de dicha viscosidad dentro de la experiencia en la técnica. Un ejemplo de un material de imprimación de tinta que se puede usar es CLB04275F-Prokote *Primer* (un producto de Sun Chemical Corporation identificado como *imprimación* de base de disolvente útil con tintas y revestimientos). La capa de imprimación de tinta puede tener un espesor de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 micras o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 micras.

Una capa de revestimiento superior protector polimérico transparente puede estar presente en las etiquetas de la invención. En las realizaciones que se ilustran en las Figuras 4 y 8, una capa 15 de revestimiento superior transparente recubre la capa de impresión 14. La capa de revestimiento superior proporciona propiedades deseables a la etiqueta antes y después de fijar la etiqueta a un sustrato tal como un recipiente. La presencia de la capa de revestimiento superior sobre la capa de impresión puede, en algunas realizaciones proporcionar propiedades adicionales tales como propiedades antiestáticas, rigidez y/o durabilidad a la intemperie, y el revestimiento superior puede proteger la capa de impresión frente, por ejemplo, a las condiciones meteorológicas, el sol, la abrasión, la humedad, el agua, etc. La capa de revestimiento superior transparente puede mejorar las propiedades de la capa de impresión subyacente para proporcionar una imagen con más brillo y más rica. También se puede diseñar la capa protectora transparente protectora para que sea resistente a la abrasión, resistente a la radiación (por ejemplo, UV), químicamente resistente, térmicamente resistente, protegiendo de este modo la etiqueta y, en particular la capa de impresión frente a la degradación por dichas causas. El revestimiento protector puede también contener agentes antiestáticos, o agentes anti-formación de bloques para proporcionar una manipulación más sencilla cuando las etiquetas que se tienen que aplicar a recipientes a velocidades elevadas. Las estructuras de revestimiento superior protector de las etiquetas usadas en la invención también pueden estar seleccionadas para proporcionar etiquetas útiles en recipientes sometidos a procesamiento posterior de líquido tal como el lavado/enjuague de botellas, llenado y pasteurización, o inmersión en líquido (por ejemplo, baño de hielo) sin mostrar consecuencias negativas tales como el borrado o deslizamiento de la etiqueta. Se puede aplicar la capa protectora a la capa de impresión por medio de técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Se puede depositar la película polimérica a partir de una disolución, se puede aplicar como película pre-conformada (se puede laminar hasta la capa de impresión), etc.

5 Cuando está presente una capa de revestimiento superior transparente, puede tener una estructura de capa individual o de multicapa. Generalmente, el espesor de la capa protectora está dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 (0,00127 cm) a aproximadamente 5 milésimas de pulgada (0,0127 cm), y en una realización de aproximadamente 1 (0,00254 cm) a aproximadamente (0,00762 cm). Ejemplos de capas de revestimiento superior se describen en la patente de EE.UU. 6.106.982 que se incorpora por referencia en la presente memoria.

La capa protectora puede comprender poliolefinas, polímeros termoplásticos de etileno y propileno, poliésteres, poliuretanos, poliacrílicos, polimetacrílicos, homopolímeros de acetato de vinilo, co- o terpolímeros, ionómeros y sus mezclas. Cualquiera de los aglutinantes descritos anteriormente como presentes en la capa nano-porosa se puede utilizar en la capa de revestimiento superior protector.

10 La capa protectora transparente puede contener absorbedores de luz UV y/o otros estabilizadores de luz. Entre los absorbedores de luz UV que son útiles están los absorbedores de amina impedida estéricamente disponibles en Ciba Specialty Chemical con las designaciones comerciales de "Tinuvin". Los estabilizadores de luz que se pueden usar incluyen los estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente disponibles en Ciba Specialty Chemical con las designaciones comerciales de Tinuvin 111, Tinuvin 123, (bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato; Tinuvin 622 (un polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol); Tinuvin 770 (sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo)) y Tinuvin 783. Estabilizadores de luz útiles también son estabilizadores de luz de amina impedida estéricamente disponibles en Ciba Specialty Chemical con la designación comercial "Chemassorb", especialmente Chemassorb 119 y Chemassorb 944. La concentración de absorbedor de luz UV y/o estabilizador de luz está dentro del intervalo de hasta aproximadamente 2,5 % en peso, y en una realización de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 1 % en peso.

La capa protectora transparente puede contener un antioxidante. Se puede usar cualquier antioxidante útil en la preparación de películas termoplásticas. Estos incluyen los fenoles impedidos estéricamente y los organo fosfitos. Ejemplos incluyen los disponibles en Ciba Specialty Chemical con las designaciones comerciales Irganox 1010, Irganox 1076 o Irgafos 168. La concentración de antioxidante en la composición de película termoplástica puede estar dentro del intervalo de hasta aproximadamente 2,5% en peso, y en una realización de aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 1 % en peso.

La capa protectora transparente puede contener un desactivador de metal. Se puede usar cualquier desactivador de metal útil en la preparación de películas termoplásticas. Estos incluyen los desactivadores de metal de fenol impedido estéricamente. Ejemplos incluyen los disponibles en Ciba Specialty Chemical con la designación comercial de Irganox 1024. La concentración del desactivador de metal en la composición de película termoplástica está dentro del intervalo de hasta aproximadamente 1 % en peso, y en una realización de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso.

Los adhesivos de base acuosa que son útiles en la presente invención podrían ser cualesquiera adhesivos de base acuosa conocidos como útiles para etiquetado de los sustratos tales como vidrio, plásticos y metal tales como adhesivos basados en almidón, caseína, polímeros sintéticos o mezclas de almidón, caseína o polímeros sintéticos. Como se ha mencionado anteriormente, generalmente estos adhesivos de base acuosa son denominados en la técnica como "pegamentos fríos". Cuando no se desea una etiqueta transparente, se escoge un adhesivo de base acuosa que proporciona un revestimiento seco transparente. En una realización, los pegamentos fríos pueden comprender emulsiones poliméricas o microemulsiones tales como emulsiones sintéticas, por ejemplo, una emulsión basada en polímeros acrílicos o polímeros de acetato de vinilo y normalmente polímeros tales como acetato de vinilo/etileno o acetato de vinilo/ácido maleico. El adhesivo de base acuosa también pueden ser una emulsión basada en un látex natural modificado (por ejemplo, caucho de estireno-butadieno, caucho de neopreno-butadieno y caucho de acrilato-butadieno). Estas dispersiones o emulsiones se pueden modificar de manera opcional por medio de la adición de varias resinas sintéticas y naturales y aditivos tales como polímeros en disolución, compuestos de colofonia, agentes reológicos, etc, que proporcionan propiedades específicas en términos de flujo, anclaje, adhesividad, velocidad de secado, resistencia al agua, etc. Generalmente, estos adhesivos de base acuosa tienen un contenido de sólidos de al menos 40 %. Los adhesivos de base acuosa que están basados en caseína o dextrina generalmente tienen un contenido en sólidos más bajo (de 20 a 30 %). Con frecuencia, estos adhesivos se prefieren para etiquetas poliméricas y recipientes hechos de vidrio, plásticos y metal. El proceso de secado está favorecido cuando las emulsiones incorporan contenidos de sólidos más elevados tales como al menos 50 % y, especialmente alrededor de 60 %. Generalmente, el contenido de sólidos no supera 65 ó 70 % en peso.

Algunos adhesivos de base acuosa útiles en la presente invención se describen en las patentes de EE.UU 3.939.108; 4.336.166 y 4.464.202. Las divulgaciones de los adhesivos de base acuosa contenidos en estas patentes se incorporan por referencia en la presente memoria. Los adhesivos de base acuosa útiles en la presente invención se encuentran disponibles comercialmente. Por ejemplo, Findley 242 361M, un adhesivo de etiquetado basado en caseína; y Henkel BL 300, un almidón y un adhesivo basado en estireno-anhídrido maleico para aplicaciones de bebidas, son adhesivos útiles. Generalmente, el adhesivo de base acuosa se aplica a la capa nano-porosa de la etiqueta justo antes de la aplicación de la etiqueta al sustrato (por ejemplo, una botella de vidrio). El adhesivo no se seca hasta que se haya aplicado la etiqueta al sustrato.

La cantidad de adhesivo de base acuosa que se aplica a la superficie inferior de la capa nano-porosa puede variar

de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 g/m² para un cubrimiento de 100 % de la capa nano-porosa. Si se emplea una rejilla u otro patrón de adhesivo, es decir, la capa adhesiva no es una capa continua, entonces se puede reducir la cantidad de adhesivo.

5 Las etiquetas de la presente invención son útiles para el etiquetado de recipientes de plástico, vidrio o metal o superficies. Generalmente, el proceso es uno en el que las etiquetas (sin adhesivo) se proporcionan en una pila en un almacén de etiquetas. Una paleta rotatoria retira al adhesivo de un cilindro de adhesivo rotatorio y aplica el adhesivo a la capa nano-porosa de la etiqueta superior de la pila. Posteriormente, se transfiere la etiqueta a un tambor de transferencia de etiqueta, sobre el que se mantiene por medios tales como succión de vacío y/o pinzas. Desde el tambor de transferencia, se aplica la etiqueta sobre su lado adhesivo al recipiente. En una realización, normalmente se aplica el adhesivo a la etiqueta a temperatura ambiente, concretamente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C.

15 Como se aprecia, los sistemas de etiquetado convencionales usan una paleta para transferir el adhesivo desde el cilindro de adhesivo a la etiqueta. En los sistemas convencionales, normalmente la superficie de esta paleta consiste en acanaladuras estrechas y muy finas que son continuas por toda la anchura. Están diseñadas por el constructor de la máquina para contribuir a la retirada del adhesivo. Esto tiene como resultado un cubrimiento de al menos 75 ó 80 %, con frecuencia de aproximadamente 100 %. Alternativamente, es posible proporcionar paletas que tengan configuración superficial escogida de acuerdo con un patrón de adhesivo que se aplica a la etiqueta. En otra realización, la paleta tiene una superficie suave para depositar un revestimiento de adhesivo superficial suave. Estas paletas pueden estar hechas de materiales convencionales.

20 Las etiquetas de la presente invención pueden aplicarse de forma adhesiva a una variedad de sustratos que incluyen metal, vidrio y plástico. En una realización, los sustratos pueden ser recipientes para bebida, comida o un producto doméstico, y estos recipientes pueden estar hechos de vidrio, plástico o metal. Cuando se desea ver los contenidos del recipiente de vidrio o plástico a través de la etiqueta, se usa una etiqueta transparente. Dichas etiquetas proporcionan al recipiente un "aspecto como si no tuviera etiqueta".

25 Cuando se aplican las etiquetas de la presente invención a los sustratos que se han descrito anteriormente con adhesivos de base acuosa como se comenta en la presente memoria, se observa una excelente adhesión inicial de la etiqueta al sustrato. En algunas aplicaciones, tales como cuando se aplican a botellas de cerveza, las etiquetas secas deben ser capaces de aguantar cuando se sumergen en agua con hielo durante uno a tres días. Tras ser sometidas a un ensayo con agua con hielo, las etiquetas deberían permanecer unidas a la botella y no deberían deslizarse cuando se aplica presión sobre la etiqueta.

30 Los siguientes son ejemplos de etiquetas preparadas de acuerdo con la presente invención, y la aplicación de las etiquetas a botellas de vidrio.

Ejemplo A

35 Se reviste una película de PET transparente de 2 milésimas de pulgada (0,00508 cm) disponible comercialmente, tratada por medio de descarga de corona sobre el lado anverso y tratada a la llama por el lado del reverso, sobre el lado del reverso con el producto del Ejemplo 1 usando una disposición de laboratorio de Bulnose. Se seca el PET revestido a 170 °F (76,7°C) durante 10 minutos para proporcionar un peso seco de revestimiento de aproximadamente 20 g/m². La opacidad del revestimiento nano-poroso es de 2,1 % medida por medio de un Medidor de Color de Hunter. Se corta con troquel la película revestida para dar lugar a etiquetas.

40 Se aplica una capa fina de pegamento que no contenía caseína de Henkel a la superficie expuesta de la capa nano-porosa de las etiquetas usando una Barra de Burd con una separación de 2 milésimas de pulgada (0,00508 cm). Se colocan las etiquetas sobre un soporte de caucho y posteriormente se aplica a botellas de vidrio por medio de enrollado alrededor de las botellas.

45 Cuando una maquina de etiquetado suministra las etiquetas anteriores sobre botellas de vidrio usando adhesivo de base acuosa, se observa una excelente adhesión de la etiqueta a la botella. Tras el secado a temperatura ambiente durante 7 días, se sumergen las botellas etiquetadas en agua con hielo, y después de 3 días en agua con hielo, las etiquetas permanecen unidas a las botellas. De igual forma, no existe deslizamiento de la etiqueta cuando se aplica presión sobre la misma.

Ejemplo B

50 Se repite el procedimiento del Ejemplo A exceptuando que se sustituye el PET por una película de polipropileno transparente de 2 milésimas de pulgada (0,00508 cm) que había sido revestida en la parte superior con una resina acrílica. Esta película está disponible en Exxon con la designación de 50LL534.

Ejemplo C

55 Se repite el procedimiento del Ejemplo A exceptuando que se sustituye PET transparente por una película de polipropileno transparente de 2 milésimas de pulgada (0,00508 cm) que había sido tratada con llama sobre el lado

reverso y tratada con corona sobre el lado anverso. Esta película está disponible en Amtopp bajo la designación TP50B.

Ejemplos D-AK

- 5 Se repite el procedimiento general del Ejemplo A para preparar una película revestida exceptuando que las composiciones son las composiciones de los Ejemplos 2-35 y el sustrato de película es PET. La Tabla siguiente presenta los pesos de los revestimientos y la opacidad de los mismos.

Tabla

Revestimiento no poroso sobre PET			
Ejemplo	Revestimiento de Ejemplo	Peso de revestimiento (gsm)	Opacidad (%) de la Película Revestida
D	2	20	4,0
E	3	20	5,2
F	4	20	8,3
G	5	20	7,3
H	6	20	3,4
I	7	20	2,1
J	8	20	1,5
K	9	20	1,8
L	10	20	2,8
M	11	20	2,1
N	12	20	1,0
O	13	20	0,4
P	14	20	0,6
Q	15	20	0,6
R	16	20	0,9
S	17	20	1,3
T	18	20	0,4
U	19	20	0,2
V	20	8,0	0,8
W	21	7,2	2,1
X	22	6,0	4,5
Y	23	7,0	5,6
Z	24	5,8	1,4
AA	25	3,6	3,7
AB	26	5,4	5,5
AC	27	20,0	37,4
AD	28	20,0	16,5
AE	29	12,0	3,6
AF	30	5,0	4,2
AG	31	8,4	4,9
AH	32	4,0	13,3

Revestimiento no poroso sobre PET			
Ejemplo	Revestimiento de Ejemplo	Peso de revestimiento (gsm)	Opacidad (%) de la Película Revestida
AI	33	7,4	2,1
AJ	34	4,0	3,8
AK	35	5,0	15,9

Ejemplo AL

5 Se reviste con boquilla con rendija una película de BOPP de 2 milésimas de pulgada (0,00508 cm) disponible comercialmente, tratada con descarga sobre la superficie del anverso y tratada con llama en la superficie del reverso, con el producto del Ejemplo 1 sobre la superficie del reverso de la película de BOPP para proporcionar un peso seco de revestimiento de aproximadamente 13 g/m². Se deposita con vapor alúmina sobre la superficie del anverso de la película a un peso de revestimiento de aproximadamente 2,2-2,4 g/m². Se imprime la superficie expuesta del revestimiento de aluminio; y posteriormente se reviste la superficie impresa con una composición antiestática de Keystone Anilline Co. disponible con la designación de KeySta Clear. Se piensa que el componente funcional de la composición antiestática es poliuretano disuelto en acetatos. Se aplica la composición antiestática a 10 una tasa de aproximadamente 0,6 milésimas de pulgada (0,01524 cm) de aplicación húmeda para proporcionar un peso seco de 14,65 g/m². Se aplica la etiqueta a botellas de vidrio usando pegamento frío disponible.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una etiqueta que comprende:
- (A) un frontal polimérico que tiene una superficie superior y una superficie inferior,
- 5 (B) una capa de nano-partículas que tiene una superficie superior y una superficie inferior en la que la capa superior de la capa de nano-partículas subyace respecto al frontal, en la que la capa de nano-partículas comprende una mezcla de un aglutinante y partículas inorgánicas que tienen un diámetro medio de partículas principales de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm, en la que la capa de nano-partículas contiene de aproximadamente 70 % a aproximadamente 95 % en peso de las partículas inorgánicas, y
- 10 (C) opcionalmente un adhesivo de base acuosa en contacto con la superficie inferior de la capa de nano-partículas.
- 2.- La etiqueta de la reivindicación 1, en la que las partículas inorgánicas tienen un diámetro medio de partículas principales de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 nm.
- 3.- La etiqueta de la reivindicación 1 ó 2, en la que el espesor de la capa de nano-partículas es de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 micras.
- 15 4.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las partículas inorgánicas incluyen sílice coloidal, alúmina coloidal, soles compuestos de sílice-alúmina, gel de sílice de tamaño nanométrico, dióxido de titanio de tamaño nanométrico, carbonatos de calcio de tamaño nanométrico o sus mezclas.
- 5.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa de nano-partículas tiene una opacidad de menos que 3 %.
- 20 6.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el frontal polimérico y la capa de nano-partículas tienen cada una de ellas una opacidad de menos que aproximadamente 2 %.
- 7.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el aglutinante comprende al menos una resina seleccionada entre poliuretanos, poliolefinas, poliacrílicos, polimetacrílicos, poliamidas, cauchos, poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poli(éteres de vinilo), poli(acrilonitrilos), poliestirenos, polivinil pirrolidonas, poli(cloruros de vinilo), poli(óxidos de alquileo), proteínas, polímeros celulósicos, gelatina y copolímeros de uno o más monómeros incluyendo olefinas, (met)acrilatos, acetatos de vinilo, acetatos de alilo, cloruros de vinilo, acrilonitrilos, N-vinil pirrolidonas, N-vinil oxazolidonas, éteres vinílicos y otros monómeros alílicos y vinílicos.
- 25 8.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el adhesivo de base acuosa está basado en almidón, caseína, polímeros sintéticos o sus mezclas.
- 30 9.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que también comprende una capa de metal que recubre la superficie superior del frontal polimérico, teniendo dicha capa de metal una superficie superior y una superficie inferior.
- 10.- La etiqueta de la reivindicación 5, en la que la capa de nano-partículas tiene una turbidez de menos que 10 %.
- 35 11.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que también comprende una capa de impresión que recubre la superficie superior del frontal polimérico.
- 12.- La etiqueta de la reivindicación 9 que también comprende una capa de impresión que recubre la superficie superior de la capa de metal.
- 40 13.- La etiqueta de la reivindicación 11 ó 12, que además comprende una capa protectora transparente que recubre la capa de impresión, comprendiendo dicha capa protectora un polímero, y teniendo dicha capa protectora propiedades antiestáticas.
- 14.- La etiqueta de la reivindicación 13, en la que el polímero de la capa protectora es una poliamida, poliuretano, polímero celulósico, polímero de silicona o cualquiera de sus combinaciones.
- 15.- La etiqueta de la reivindicación 11 ó 12 que además comprende una capa transparente resistente a la abrasión, sustancias químicas y radiación UV que recubre la capa de impresión.
- 45 16.- La etiqueta de la reivindicación 11 que además comprende una capa de promoción de adhesión entre la superficie superior del frontal y la capa de impresión.
- 17.- La etiqueta de la reivindicación 11 que además comprende una capa de composición receptora de tinta entre la superficie superior del frontal y la capa de impresión .
- 18.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, que además comprende una capa de promoción

de adhesión entre la capa inferior del frontal y la superficie superior de la capa de nano-partículas.

19.- La etiqueta de la reivindicación 9 que además comprende una capa de promoción de adhesión entre la superficie superior del frontal y la superficie inferior de la capa de metal.

5 20.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que también comprende una capa de metal que subyace con respecto al frontal, entre el frontal y la capa de nano-partículas, teniendo dicha capa de metal una superficie superior y una superficie inferior.

21.- La etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 9, 12 a 15 y 18 a 20 en la que el metal de la capa de metal está seleccionado entre el grupo de estaño, cromo, níquel, acero inoxidable, cobre, aluminio, indio, oro, plata y sus aleaciones.

10 22.- La etiqueta de la reivindicación 12 que además comprende una capa de promoción de adhesión entre la superficie superior de la capa de metal y la capa de impresión.

15 23.- Un proceso de etiquetado que comprende proporcionar una superficie de sustrato y una etiqueta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, opcionalmente aplicar un adhesivo de base acuosa a la superficie inferior de la capa de nano-partículas de la etiqueta, aplicar el lado de la etiqueta sobre el cual se ha aplicado el adhesivo de base acuosa a la superficie del sustrato, y permitir que la etiqueta se seque sobre la superficie del sustrato.

24.- El proceso de etiquetado de la reivindicación 23, en el que el sustrato es vidrio, plástico o metal.

25.- El proceso de etiquetado de la reivindicación 23 ó 24, en el que el sustrato es un recipiente.

26.- El proceso de etiquetado de la reivindicación 25, en el que el recipiente es un recipiente para comida, bebida o un producto doméstico.

20 27.- El proceso de etiquetado de una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, en el que el adhesivo de base acuosa está basado en almidón, caseína, polímeros sintéticos o sus mezclas.

28.- El proceso de etiquetado de la reivindicación 27 en el que el adhesivo comprende una emulsión que tiene un contenido de sólidos de al menos aproximadamente 40 % en peso.

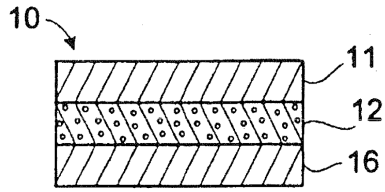


FIG. 1

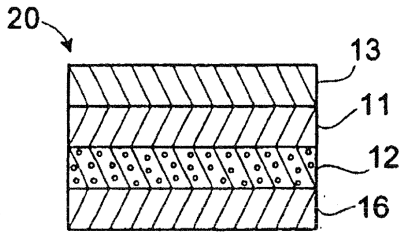


FIG. 2

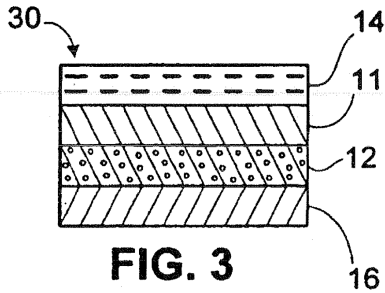


FIG. 3

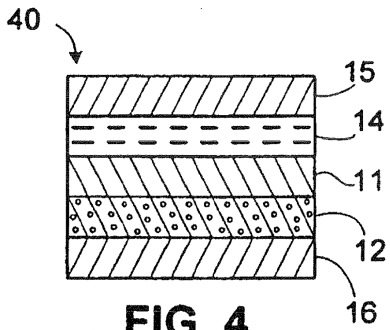


FIG. 4

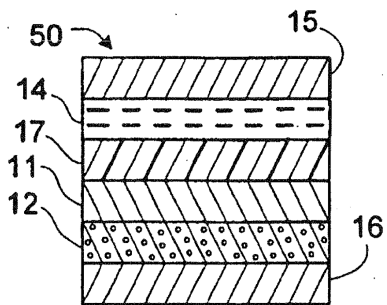


FIG. 5

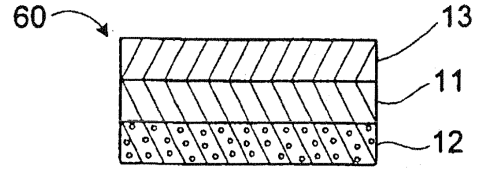


FIG. 6

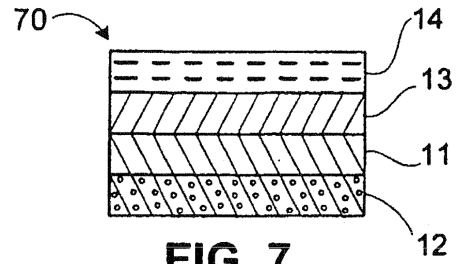


FIG. 7

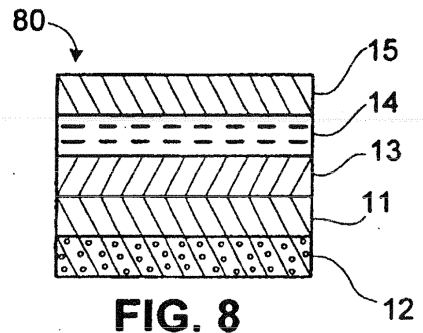


FIG. 8

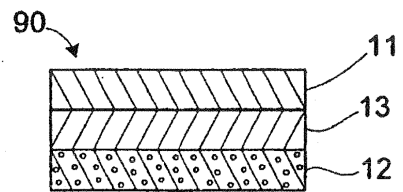


FIG. 9

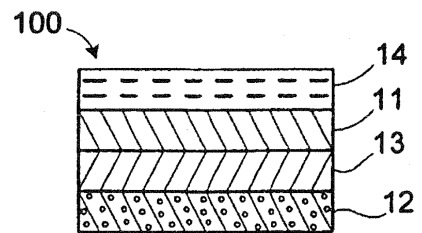


FIG. 10

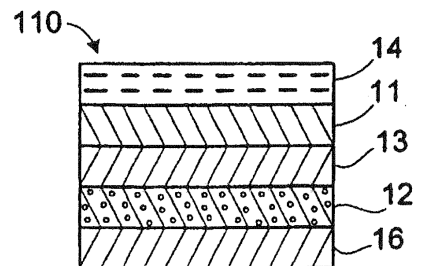


FIG. 11