

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 717**

51 Int. Cl.:

**C09J 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2012 E 12704485 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2673329**

54 Título: **Adhesivos activables por fluido y fluidos para activar los mismos para su uso con etiquetas exentas de revestimiento protector**

30 Prioridad:

**07.02.2011 US 201161440384 P**  
**11.11.2011 US 201113294438**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.07.2015**

73 Titular/es:

**NULABEL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)**  
**965 Waterman Avenue**  
**East Providence, RI 02864, US**

72 Inventor/es:

**LUX, BENJAMIN DAVID;**  
**CHO, DANIEL YOUNGWHAN y**  
**SONSHINE, DAVID ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 541 717 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**

Adhesivos activables por fluido y fluidos para activar los mismos para su uso con etiquetas exentas de revestimiento protector

**CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente descripción se refiere a adhesivos activables por fluido y a fluidos para activar los adhesivos, en particular, para su uso con etiquetas exentas de revestimiento protector o sin revestimiento protector, capaces de adherirse a una diversidad de sustratos, tales como sustratos de papel o poliméricos.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

- 10 La impresión de etiquetas y/o el etiquetado consisten de forma típica en medios de etiqueta que incluyen una capa de composición adhesiva que es, de forma constante y consistente, adherente. Muchos de estos medios de etiqueta están formados por una capa no adherente retirable, que contiene una cubierta desprendible y un revestimiento protector desprendible, sobre la capa de composición adhesiva, para prevenir que la capa de composición adhesiva entre en contacto con componentes internos de la impresora, aplicador de etiquetas, o etiquetadora y/o la capa imprimible de una hoja adhesiva cuando una hoja adhesiva se arrolla en una forma tal como una bobina.

- 15 En algunos casos, la capa de revestimiento protector se desecha después de imprimir o en el momento en que se aplica la etiqueta a un artículo, bien sea de forma manual o por un proceso autónomo diseñado con el fin de retirarla. Las capas de revestimiento protector originan problemas de desecho de residuos.

- 20 En otros casos, una etiqueta adhesiva está formada por una hoja, que tiene una capa impresa, una cubierta desprendible y una capa de composición adhesiva. La cubierta desprendible previene que la capa de composición adhesiva se adhiera a la capa impresa, pero el equipo de impresión, etiquetado y aplicación de etiquetas convencional debe estar revestido con un material no adherente para evitar que la capa de composición adhesiva de la etiqueta adhesiva ensucie o atasque con pegamento los componentes del equipo. En lugar de cubrir una capa de composición adhesiva con un material no adherente, una capa imprimible de una etiqueta y los componentes internos de una impresora de etiquetas están revestidos con un material no adherente para resistir la capa de composición adhesiva de la etiqueta que es adherente de forma constante y consistente. Esta técnica requiere la etapa adicional de revestir los componentes con un material no adherente, lo cual puede aumentar los costes de forma significativa.

- 25 Se han realizado numerosos intentos por usar composiciones adhesivas poliméricas convencionales con adhesivos adherentes o sensibles a la presión (PSA) en construcciones de etiquetas exentas de revestimiento protector en las que una capa no adherente o desprendible está revestida sobre la cara opuesta de la etiqueta adhesiva. Estas no son compatibles con el equipo de etiquetado convencional, requiriendo impresoras de etiquetas exentas de revestimiento protector y sistemas de aplicación especiales. Además, el revestimiento superior no adherente reduce enormemente la capacidad de impresión de la etiqueta. Los PSA provocan problemas en máquinas debido a la acumulación de pegamento en los sistemas de aplicación de etiquetas y provocan problemas de limpieza. Se han realizado otros intentos para preparar una etiqueta adhesiva rehumectable con pegamento en seco o agua o disolvente o codisolvente. Estas están basadas de forma típica en adhesivos poliméricos de carbohidratos y sintéticos. Estos adhesivos tienen poca utilidad en muchos sustratos sintéticos y no porosos puesto que no forman uniones adhesivas o mecánicas sustanciales con el sustrato. Estos sustratos son etiquetas propensas a "deslizarse" o desplazarse del área de aplicación deseada durante el procesado corriente abajo debido a la falta de una rápida formación de uniones. Como tales, estos intentos han tenido poco éxito.

- 30 Se han desarrollado determinadas etiquetas exentas de revestimiento protector que tienen una capa impresa, una hoja y una capa de composición adhesiva que puede hacerse adherente mediante un activador antes de, o después de imprimir/aplicar una imagen. Sin embargo, muchas de estas realizaciones todavía requieren un revestimiento no adherente para evitar el problema de acumulación de pegamento descrito antes, tal como se describe en la patente de Estados Unidos número 6.298.894 de Nagamoto *et al.*, que describe el uso de aceite de silicona como revestimiento no adherente. Además, muchas de las etiquetas exentas de revestimiento protector adhesivas activables son activadas con agua y/o activadas con disolvente. Estas etiquetas carecen tanto de una fuerte adhesión sobre sustratos poliméricos como de una rápida adherencia a sustratos poliméricos. Estas etiquetas son igualmente propensas a "deslizamiento" como se ha descrito antes.

- 35 La patente de Estados Unidos número 7.943.714 describe formulaciones adhesivas. Los polímeros usados en las formulaciones tienen un índice de ácido elevado, por ejemplo igual o superior a 100. En los ejemplos, las soluciones de polímero tienen un pH igual o inferior a 4. Tales materiales altamente ácidos pueden ser problemáticos. Por ejemplo, polímeros hidrófobos, que de forma típica están formulados como emulsiones, pueden estabilizarse a pH bajo. Además, los polímeros con elevados índices de ácido son propensos a la reticulación. La reticulación puede crear un material que resista la penetración del fluido de activación, lo cual puede afectar de modo adverso al rendimiento, tal como la rápida adherencia y/o la adhesión de larga duración.

- 40 Cada uno de los sistemas de la técnica anterior descritos antes presenta diferentes inconvenientes. Una capa de revestimiento protector no adherente es típicamente no reciclable y no reutilizable, generando de este modo residuos

para cada etiqueta que se use. Los componentes del revestimiento con material no adherente aumentan los costes del sistema y pueden no prevenir totalmente la acumulación de pegamento en el sistema, lo cual es posible que se produzca cuando un residuo de adhesivo se adhiere al componente de la impresora/aplicador de la etiqueta.

5 Por tanto, es deseable eliminar la necesidad de formar una hoja adhesiva con una capa de revestimiento protector no adherente o revestir con materiales no adherentes los componentes de impresora/aplicador de etiquetas. También es deseable que una etiqueta exenta de revestimiento protector activada por agua y/o activada por disolvente presente tanto una rápida adherencia a sustratos poliméricos como una fuerte adhesión sobre sustratos poliméricos.

10 Por consiguiente, un objeto de la descripción es proporcionar etiquetas adhesivas exentas de revestimiento protector y procedimientos de preparación y uso de las mismas, en las que la etiqueta es activada por agua y/u otro disolvente y presente rápida adherencia a, y buena adhesión sobre, una diversidad de sustratos incluyendo sustratos poliméricos.

15 Las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria ofrecen beneficios ecológicos significativos al compararlos con la técnica anterior así como con productos comercializados en la actualidad en mercados concretos. Por ejemplo, las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria eliminan el soporte de revestimiento protector que es un subproducto residual de las etiquetas adhesivas sensibles a la presión con soporte de revestimiento protector. Esto reduce los residuos en vertedero y elimina las emisiones de energía y de carbono de la producción de soportes de revestimiento protector y el transporte de material a proveedores y clientes.

20 Además, las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria eliminan la capa desprendible de silicona que, bien se desecha en el soporte de revestimiento protector en etiquetas adhesivas sensibles a la presión con soporte de revestimiento protector o en la parte superior de la capa impresa de etiquetas adhesivas sensibles a la presión sin revestimiento protector. En cualquier técnica anterior existente, la silicona presenta un proceso de fabricación con intenso consumo de energía y la adición de un producto petroquímico derivado que es innecesario y que son eliminados por las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria, reduciendo de este modo la huella de carbono de la etiqueta y el requerimiento de silicona que se utiliza en los procesos de fabricación de etiquetas.

## SUMARIO DE LA INVENCION

La invención es como se define en las reivindicaciones adjuntas.

30 En la presente memoria se describen composiciones adhesivas activables por fluido y las composiciones de fluido(s) de activación para la activación de las composiciones adhesivas, que proporciona etiquetas exentas de revestimiento protector mejoradas capaces de adherirse a una diversidad de sustratos de papel y poliméricos.

35 Las composiciones adhesivas contienen al menos dos polímeros con diferentes caracteres hidrófilos. Se puede hacer referencia a los polímeros más hidrófilos como "el polímero hidrófilo" y puede hacerse referencia a los polímeros menos hidrófilos como "el polímero hidrófobo". Los polímeros hidrófilo e hidrófobo están seleccionados para permitir que el al menos un polímero hidrófilo tenga una característica de rápida adherencia cuando se expone a un disolvente hidrófilo, tal como agua u otro disolvente acuoso, mientras que el al menos un polímero hidrófobo tiene una característica que permite una fuerte adhesión a un sustrato de papel o polimérico.

40 La composición adhesiva puede contener cargas higroscópicas en forma de partículas que permiten una rápida expulsión del fluido de activación del adhesivo cuando se aplica a un sustrato, permitiendo de este modo que los polímeros hidrófobos de la composición adhesiva alcancen una fuerte adhesión de la etiqueta exenta de revestimiento protector al sustrato de papel o polimérico. Las cargas en forma de partículas también pueden proporcionar una rápida absorción de la composición de fluido de activación en todo el grosor de la composición adhesiva y un rápido hinchamiento, no solo hidrófilo, sino también hidrófobo, de parte de la composición adhesiva. Las cargas en forma de partícula también pueden funcionar como agentes antibloqueo cuando los medios de etiqueta exenta de revestimiento protector están fuertemente arrollados en una bobina.

45 Las composiciones descritas en la presente memoria pueden ir rápidamente de un estado no adherente a uno adherente permitiendo el uso de etiquetas exentas de revestimiento protector activadas por agua y/o activadas por disolvente para la impresión de etiquetas y el etiquetado que requieren tanto una rápida adherencia como una buena adhesión. En general, las características de adherencia se consiguen por el hinchamiento inmediato de los polímeros hidrófilos. Estos, a su vez, hinchan la totalidad de la capa de polímero permitiendo que los componentes hidrófobo e hidrófilo se humecten sobre el sustrato deseado formando una unión adhesiva.

55 Las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria pueden usarse no solo sobre papel, cartón y metal, sino también sobre vidrio y plástico usados habitualmente en aplicaciones comerciales que incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, poli(tereftalato de etileno) (PETE, PET, PETG), polietileno (PE), poliestireno (PS), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y películas de poli(cloruro de vinilo), y TYVEK®, así como otros sustratos de baja energía y termoplásticos.

También se describen en la presente memoria kits que contienen las formulaciones adhesivas. El kit puede contener no solo la formulación adhesiva. El kit puede contener la formulación adhesiva y etiquetas no revestidas. Los kits pueden contener etiquetas de papel o sintéticas (película polimérica) que han sido revestidas con una formulación adhesiva y el fluido de activación. Los kits pueden contener etiquetas revestidas, fluido de activación y un aparato de activación usado para aplicar el fluido de activación a la capa de adhesivo sensible al disolvente. El aparato de activación también puede incorporarse en una impresora u otro dispositivo de dispensación de etiquetas.

Las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria ofrecen beneficios ecológicos significativos sobre la técnica anterior así como sobre los productos comercializados en la actualidad en determinados mercados. Por ejemplo, las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria eliminan el soporte de revestimiento protector que es un subproducto residual de las etiquetas adhesivas sensibles a la presión revestidas con revestimiento protector. Esto reduce los residuos de vertedero y elimina las emisiones de carbono y de energía de la producción de soportes de revestimiento protector y el transporte del material a proveedores y clientes.

Además, las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria eliminan la capa desprendible de silicona que, bien se desecha en el soporte de revestimiento protector en etiquetas adhesivas sensibles a la presión con soporte de revestimiento protector o en la parte superior de la capa impresa de etiquetas adhesivas sensibles a la presión sin revestimiento protector. En cualquier técnica anterior existente, la silicona presenta un proceso de fabricación con intenso consumo de energía y la adición de un producto petroquímico derivado que es innecesario y que es eliminado por las composiciones, procedimientos y kits descritos en la presente memoria, reduciendo de este modo la huella de carbono de la etiqueta y el requerimiento de silicona que se utiliza en los procesos de fabricación de etiquetas.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

### I. Definiciones

“Polímero hidrófilo”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más polímeros en la composición adhesiva que tienen una mayor afinidad por el agua que uno o más polímeros diferentes en la composición adhesiva. El carácter hidrófilo puede cuantificarse midiendo su coeficiente de reparto entre agua (o una solución acuosa tamponada) y un disolvente orgánico miscible en agua, tal como octanol, acetato de etilo, cloruro de metileno o metil terc-butil éter. Si después de equilibrar, se obtiene una mayor concentración del compuesto en agua que en el disolvente orgánico, entonces el compuesto se considera hidrófilo.

“Polímero hidrófobo”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más polímeros en la composición adhesiva que tienen una menor afinidad por el agua que uno o más polímeros diferentes en la composición adhesiva. El carácter hidrófobo puede cuantificarse midiendo su coeficiente de reparto entre agua (o una solución acuosa tamponada) y un disolvente orgánico miscible en agua, tal como octanol, acetato de etilo, cloruro de metileno o metil terc-butil éter. Si después de equilibrar, se obtiene una mayor concentración del compuesto en el disolvente orgánico que en agua, entonces el compuesto se considera hidrófobo.

“Adherencia” o “rápida adherencia”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la formación instantánea o casi instantánea de un enlace entre un adhesivo y la superficie cuando se ponen en ligero contacto durante un período muy corto, por ejemplo, menos de cinco segundos. Las propiedades de adherencia dependen, al menos en parte, de las características de flujo viscoelásticas del sistema de adhesivo polimérico. En un sistema en el que se emplee un procedimiento de activación basado en un disolvente volátil, es posible que el sistema posea una adherencia inicial cuando el adhesivo esté en un estado húmedo y no adherente (pero todavía esté bien adherido a un sustrato a través de una unión mediante adhesivo) una vez que la humedad se ha evaporado o retirado. La adherencia es particularmente relevante cuando las uniones deben sostener inmediatamente fuerzas después del ensamblado. Las fuerzas de adherencia son particularmente significativas para mantener la resistencia de la unión a sustratos de baja energía superficial cuando no se producen fácilmente procesos de unión química o mecánica. Los procedimientos de medida de la adherencia son típicamente específicos para cada aplicación, sin embargo, el Procedimiento de Prueba Normalizado para la Adherencia de Adhesivos Sensibles a la Presión de Bola Rodante (D3121 - 06) desarrollado por la Sociedad Americana de Ensayo y Materiales (American Society for Testing and Materials (ASTM)) proporciona un procedimiento de medida fiable. En este procedimiento, se hace rodar una bola de un tamaño fijado por una rampa de una altura fijada y se empuja sobre una etiqueta adherente. La distancia que recorre la bola a través de la etiqueta proporciona una medida de la adherencia. “No adherente” o “sin adherencia” significa que no hay dicha unión de contacto instantáneo o adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

“Bloqueo” se refiere a la formación de una unión entre la composición adhesiva de la etiqueta y la parte superior de la etiqueta cuando la etiqueta está en forma de bobina o apilada.

“Adhesión” o “unión adhesiva”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una unión de mayor duración entre el adhesivo y el sustrato y/u otro adhesivo. Adhesión, a diferencia de adherencia, se centra en la unión creada entre una superficie y un sustrato (que también puede ser otro adhesivo) que no depende de las características de flujo viscoelástico del adhesivo.

Una buena adherencia adhesiva (la combinación entre adhesión y adherencia) se consigue cuando la resistencia adhesiva es mayor que la resistencia cohesiva del sistema adhesivo. Una unión de una resistencia adecuada puede formarse y mantenerse usando fuerzas adhesivas, fuerzas adherentes, o una combinación de las dos; sin embargo, la formación de una unión no está limitada por estas fuerzas. La resistencia al pelado es una medida de fuerza de ambas, fuerzas de adherencia y adhesiva. La norma ASTM D3330 (Procedimiento de Prueba Normalizado para la Adhesión y Pelado de Cinta Sensible a la Presión (Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape) proporciona una medida exacta de la resistencia al pelado. Para un sustrato particular, los valores medios de la prueba de pelado varían de aproximadamente 100 gramos/pulgada (100 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros), preferiblemente de aproximadamente 200 gramos/pulgada (200 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros), más preferiblemente aproximadamente 400 gramos/pulgada (400 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros) para conseguir una adhesión adecuada.

“Tiempo en estado abierto” tal como se usa en la presente memoria, se refiere al período de tiempo entre la activación del adhesivo y la aplicación de la etiqueta a un sustrato.

## II. Composiciones adhesivas

Las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria contienen una mezcla de materiales adhesivos, incluyendo uno o más materiales hidrófilos y uno o más materiales hidrófobos. En una realización, los materiales hidrófilos y/o hidrófobos son materiales poliméricos. Cada polímero puede representar un único polímero o una mezcla de dos o más polímeros diferentes. Las composiciones descritas en la presente memoria permiten una rápida penetración de agua en los materiales hidrófilos y un hinchamiento de los componentes adhesivos hidrófilos para la generación de una rápida adherencia seguida por la redistribución de la solución de activación en los materiales hidrófobos para una adhesión de más larga duración.

Cargas higroscópicas en forma de partículas pueden incorporarse en la composición adhesiva para la generación de una rápida adherencia y una adhesión de mayor duración tras la activación por una solución acuosa o con base de disolvente para la adhesión a una diversidad de sustratos, tales como papel, cartón, metal, así como vidrio y plásticos (es decir, sustratos de baja energía y termoplásticos).

Los agentes higroscópicos (por ejemplo, las cargas en forma de partículas) en las formulaciones adhesivas pueden modular la cinética de la distribución de agua a través de los componentes hidrófilo e hidrófobo de la composición adhesiva para conseguir el comportamiento deseado adhesivo y el rendimiento de la etiqueta exenta de revestimiento protector. La cinética también puede modificarse por el grado de carácter hidrófilo e hidrófobo de los polímeros en la capa de adhesivo.

### Materiales hidrófilos

Los materiales hidrófilos, por ejemplo, materiales poliméricos, en las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria proporcionan una rápida adherencia, es decir, la fuerza adhesiva inicial responsable de mantener la etiqueta adherida al sustrato, para las composiciones adhesivas. La velocidad o rapidez de activación de los materiales hidrófilos son tales que permiten que el adhesivo, una vez aplicado un fluido de activación, no se mueva (o desplace) (o minimizar esto) una vez aplicado al área de aplicación deseada de un sustrato. Esto es de particular utilidad en operaciones de etiquetado de alta velocidad en las que el desplazamiento podría dar lugar a una colocación errónea de la etiqueta. Los componentes poliméricos se obtienen como soluciones acuosas, emulsiones, suspensiones, o sólidos, que se diluyen o disuelven hasta la concentración deseada para su incorporación en la composición adhesiva.

Materiales adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), polivinilpirrolidonas, copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(ácidos acrílicos), polietilenglicoles, poli(2-etil-2-oxazolona), copolímeros de poli(acrilamida, etileno-acetato de vinilo, derivados de celulosa (acetato de celulosa, metil celulosa, etil/hidroxietyl, hidroximetilpropil celulosa, etc.), ureas, gelatinas, alginatos, agares, gomas arábicas y otros materiales similares, así como combinaciones de los materiales anteriores. También pueden usarse otros materiales que tienen las características de adherencia a corto plazo. Soluciones de los polímeros hidrófilos descritos en la presente memoria tienen por lo general un pH igual o superior a 5,0, preferiblemente igual o superior a 6,0, más preferiblemente, igual o superior a 7,0, reflejando un índice de ácido menor de 50, 40, 30, 25, 20, 15 o 10.

En una realización, el polímero hidrófilo es una poli(2-etil-2-oxazolona), tal como las disponibles bajo el nombre comercial Aquazol® (por ejemplo, Aquazol® 200 (peso molecular 200.000) o Aquazol® 500 (peso molecular 500.000)), copolímeros de pirrolidona/acetato de vinilo, tales como PVP/VA E-735 (disponible de Ashland Chemical Co.) o LUVITEC® (disponible de BASF), y combinaciones de los mismos o CELVOL® 502, un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado (87-89%) disponible de Celanese (Dallas, TX). Los polímeros pueden estar disponibles en forma sólida, tal como polvos secos, o en solución, tal como en etanol, isopropanol o agua.

Los polímeros hidrófilos están presentes de forma típica en una cantidad de aproximadamente 10% a

aproximadamente 50% en peso seco de la película de adhesivo, preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% en peso seco de la película de adhesivo.

#### A. Polímeros hidrófobos

5 El material o materiales adhesivos hidrófobos son, de forma típica, materiales poliméricos que proporcionan adherencia (o adhesión) de larga duración tras la activación por una solución acuosa o basada en disolvente para la adhesión a un sustrato. Estos materiales hidrófobos tienen la característica de ser humectados más lentamente que los materiales hidrófilos descritos antes y de proporcionar una adhesión de larga duración de la etiqueta al sustrato, en especial a una superficie hidrófoba o no polar. La constitución de dicha adhesión de larga duración puede iniciarse aunque la fuerza adhesiva inicial proporcionada por los materiales adhesivos hidrófilos también esté presente debido a la respuesta a la activación por fluido. Una vez retirado o secado el fluido y tiempo después de que los materiales adhesivos hidrófilos pierdan todas o parte de su naturaleza adhesiva, los materiales adhesivos hidrófobos son responsables de la adhesión de larga duración de la cara de impresión de la etiqueta al sustrato deseado.

10 Debido a su naturaleza hidrófoba, la mayoría de estos materiales poliméricos están disponibles como emulsiones, dispersiones y/o suspensiones estabilizadas que contienen el polímero, tensioactivos/emulsionantes, estabilizadores y otros aditivos. Estas emulsiones están diluidas hasta las concentraciones deseadas antes de la incorporación en las soluciones finales de adhesivo. En una realización preferida, la concentración total deseada de los materiales hidrófobos es de un 30% en sólidos secos (peso a volumen). Esto proporciona una cantidad suficientemente alta de sólidos sin aumentar la viscosidad más allá del intervalo aceptable para muchos de los procedimientos de revestimiento deseados. Se debe tener cuidado con el pH de estas emulsiones para prevenir la desestabilización o la separación de fases. Las emulsiones descritas en la presente memoria tienen en general un pH igual o superior a 5,0, preferiblemente igual o superior a 6,0, más preferiblemente igual o superior a 7,0, que refleja un índice de ácido del polímero menor de 50, 40, 30, 25, 20, 15 o 10.

20 Los polímeros hidrófobos están presentes típicamente en una cantidad de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% en peso seco del adhesivo, preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 80% en peso seco del adhesivo y, lo más preferiblemente de 50% a 75% en peso seco del adhesivo.

25 Materiales hidrófobos adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, cauchos naturales y regenerados, poliuretanos, cauchos de estireno-butadieno no carboxilados y carboxilados, poliacrilatos basados en la polimerización de monómeros de metacrilatos, acrilato de metilo, acrilato de etilo, 2-cloroetil vinil éter, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo o combinaciones de los anteriores, poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliolefinas que contienen anhídrido maleico, poliestirenos, poli(ésteres de vinilo), polivinil cetonas, elastómeros de polidieno, poliisobutilenos, polibutadienos, policloroprenos, poliestirenos acrílicos, polímeros acrílicos carboxilados, de estireno y/o de butadieno, así como combinaciones de los materiales anteriores. También pueden usarse otros materiales que tienen características deseadas de adherencia de larga duración.

35 En una realización, los polímeros hidrófobos son un copolímero de estireno/butadieno carboxilado, tal como los disponibles con el nombre comercial Styranol® (por ejemplo, Styranol® ND 430) disponible de BASF o Rovene®, tal como Rovene® 4049. En otras realizaciones, el polímero hidrófobo es un estireno acrilato de látex, tal como los disponibles con el nombre comercial Acronal®, tal como Acronal® A220 o Acronal® 296D. Styranol® está disponible como una dispersión acuosa. En una realización particular, el polímero hidrófilo es una poli(2-etil-2-oxazolona), tal como las disponibles con el nombre comercial Aquazol® (por ejemplo, Aquazol® 200 (peso molecular 200.000) o Aquazol® 500 (peso molecular 500.000)), copolímeros de vinil pirrolidona/acetato de vinilo, tales como PVP/A E-735 (disponible de Ashland Chemical Co.), y combinaciones de los mismos y el polímero hidrófobo es un copolímero carboxilado de estireno/butadieno, tal como los disponibles con el nombre comercial Styranol® (por ejemplo, Styranol® ND 430).

45 Otros polímeros hidrófobos adecuados incluyen JONCRYL® 2641, una emulsión acrílica de estireno suministrada a un 38,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); Joncryl JONCRYL® 2646, una emulsión acrílica suministrada a un 48,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Sturtevant, WI); JONCRYL® 624, una emulsión acrílica suministrada a un 48% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); JONCRYL® 2330, una emulsión acrílica suministrada a un 45,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); JONCRYL® ECO 2124, una emulsión acrílica suministrada a un 47,3% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Sturtevant, WI); UCAR® Latex 6569, una emulsión de copolímero acrílico suministrada a un 57,5% en peso de sólidos en agua disponible de Arkema (Cary, NC); VINNAPASS® 401, una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con poli(alcohol vinílico) suministrada a un 55% en peso de sólidos en agua disponible de Wacker Chemie (Múnich, Alemania); AUOREN® AE-202, una poliolefina acrílica modificada con agua suministrada a un 30% en peso de sólidos en agua disponible de Nippon Paper Chemicals (Tokio, Japón); emulsión SBR ROVENE® 4813, un látex polimerizado con alto contenido en gel con un 30% de contenido de estireno unido suministrada a un 53% en peso de sólidos en agua disponible de Mallard Creek Polymers (Charlotte, NC); DISPERCOLL® C VPLS 2372/1, una dispersión acuosa de poli-2-clorobutadieno-1,3 suministrada a un 58% en peso de sólidos en agua disponible de Bayer Material Sciences (Pittsburgh, PA); SNOWTACK® SE 780G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en la formación de un aducto de resina de trementina

y esterificación suministrada a un 55% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); SNOWTACK® 880G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en resina de trementina y resinas que no son de trementina suministrada a un 57% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); SNOWTACK® SE 724G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en éster de resina de trementina estabilizada de alta calidad suministrada a un 51% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); y Michem Prime 5931, una dispersión de ácido acrílico en etileno suministrada a un 28% en peso en agua disponible de Michelman, Inc. (Cincinnati, OH).

### B. Cargas higroscópicas en forma de partículas

Para mejorar el rendimiento adhesivo de los materiales hidrófobo e hidrófilo pueden añadirse a la composición cargas higroscópicas en forma de partículas. El uso de tales agentes higroscópicos es beneficioso como medio para mejorar la penetración de agua en la capa de adhesivo en una etiqueta, así como para controlar la cinética de la activación de adhesivo basada en la distribución y redistribución del fluido de activación (o disolvente) en las regiones hidrófila e hidrófoba del adhesivo. Con el fin de que los adhesivos tengan una transición de su estado no adherente a adherente, estos requieren que esté presente una determinada cantidad de agua y/o humedad de disolvente en el material. La retención de esta humedad puede utilizarse como mecanismo para conservar el flujo viscoelástico de la capa de polímero y, a su vez, crear una etiqueta adherente. Sin embargo, un exceso de humedad puede evitar el contacto del adhesivo con el sustrato al actuar como una barrera física a la generación de interacciones de adhesivo que dé lugar a la migración de la etiqueta desde el área de aplicación deseada en un sustrato durante el procesado corriente abajo. Un beneficio añadido del uso de agentes higroscópicos es su capacidad para reducir el fenómeno de "bloqueo en bobinas de etiquetas autoarrollables que tienen una superficie revestida con la composición adhesiva descrita en la presente memoria.

Estos materiales de carga higroscópicos en forma de partículas están disponibles como suspensiones coloidales en una diversidad de disolventes o como sólidos y se incorporan en la composición adhesiva final en las concentraciones deseadas. Las concentraciones de las suspensiones están de forma típica en el intervalo del 10% al 90% en sólidos (peso de sólidos en la suspensión respecto a volumen de fase líquida de la suspensión) en una suspensión acuosa o basada en disolvente y presente en la película seca final en una relación de 1% a 25% (peso de sólidos secos en la película como relación de peso seco de otros componentes en la película). Sin embargo, son posibles concentraciones por debajo y por encima de este intervalo dependiendo de la composición y/o la aplicación deseada.

Se debe tener cuidado en evitar la floculación de estos agentes higroscópicos durante la preparación y almacenamiento del adhesivo puesto que estos agentes son con frecuencia micro- y nanopartículas, las cuales son propensas a agregación debido a sus mayores relaciones de superficie específica a volumen. En general, las partículas en las cargas en forma de partículas pueden tener la dimensión de partícula mayor entre 0,005  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y 15  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 0,005  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente entre 0,005  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ . Tal como se usa en la presente memoria, "dimensión de partícula mayor" se refiere a la dimensión lineal más larga entre dos puntos de la partícula.

Procedimientos para garantizar la distribución homogénea de estos agentes en suspensión pueden incluir el uso de agitación, tensioactivos, temperatura y/o pH. La presaturación o tratamiento de los agentes higroscópicos usando disolventes, agua y/o composiciones adhesivas también es posible para alterar su afinidad por diferentes componentes de la solución de activación.

Tales cargas higroscópicas en forma de partículas incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, alúmina, gel de alúmina, bohemita, seudobohemita, arcilla, carbonato de calcio, creta, carbonato de magnesio, caolín, arcilla calcinada, piropilato, bentonita, zeolita, talco, sílice, gel de sílice, silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de calcio sintéticos, tierra de diatomeas, polvo de ácido silícico anhidro, hidróxido de aluminio, barita, sulfato de bario, yeso, sulfato de calcio y partículas orgánicas, tales como perlas poliméricas hidrófilas y/o hidrófobas que incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, poliamidas, polietileno, polipropileno y/o politetrafluoretileno, microfibras no tejidas y otros materiales similares así como combinaciones de los materiales anteriores.

### C. Disolventes poliméricos

Pueden añadirse disolventes a la composición como medio para formular los materiales hidrófilos y/o hidrófobos. Por ejemplo, pueden añadirse disolventes para reflejar la composición de la solución del fluido de activación para mejorar el rápido hinchamiento de la etiqueta y rápidas fuerzas de adhesión adherentes después de la exposición de la capa de adhesivo al fluido de activación. Incluyendo la química de la solución de activación durante el proceso de deposición, puede modificarse la superficie del adhesivo para promover la penetración de la solución de activación en la capa de activos para la activación. Además, la incorporación de disolventes, en particular aquellos que son menos viscosos y/o tienen menores presiones de vapor, permite la deposición de películas adhesivas más consistentes y uniformes sobre las etiquetas. Además, algunos disolventes pueden ser capaces de prevenir efectos adversos del proceso de deposición de la capa de adhesivo en la cara frontal de la etiqueta, la cual debe permanecer prístina para una óptima calidad de impresión de la etiqueta. Debe tenerse cuidado en garantizar que el disolvente seleccionado no dañe o deforme el sustrato que se está revistiendo. En una realización, se reviste papel térmicamente activado con un sistema disolvente de base acuosa puesto que el alcohol primario, glicoles y acetatos tienden a dañar o activar la tinta

térmica. Los disolventes pueden incluir, aunque sin quedar limitados a los mismos, etanol, isopropanol, n-propanol, metil etil cetona, tolueno, cloruro de metileno y/o agentes de coalescencia incluyendo polietilenglicol, éteres de glicol y ácidos grasos.

#### D. Fluidos de activación

- 5 La composición de activación proporciona la activación óptima de los componentes adhesivos de la capa de la composición adhesiva de la etiqueta exenta de revestimiento protector. La composición de fluido de activación debe penetrar en la capa de adhesivo para humectar los componentes adhesivos hidrófilo e hidrófobo sin sobrehumectar la superficie adhesiva de la etiqueta, lo cual puede comprometer el comportamiento del adhesivo. Además, la composición de fluido de activación necesita ser compatible con mecanismos para la aplicación de fluidos de activación sobre una etiqueta exenta de revestimiento protector, tal como en sistemas autónomos, impresoras de etiquetas, líneas de etiquetado y otros aparatos. La composición de fluido de activación también deberá ser inocua, no tóxica y cumplir las normas establecidas por los comités reguladores para su uso deseado.

- 15 El propósito del fluido de activación (o solución) es introducir humedad en la capa de adhesivo para permitir la conversión del adhesivo de su estado no adherente al adherente. Sin embargo, dada la selección de ambos materiales adhesivos, hidrófilo e hidrófobo, se debe tener en cuenta la química de los dos o más polímeros y el disolvente usados en el proceso de deposición para permitir una óptima activación. Como se ha descrito antes, el fluido de activación necesita penetrar en las regiones hidrófilas de la capa de adhesivo para generar una rápida adherencia y luego redistribuirse y permanecer en las regiones hidrófobas para mantener una adherencia final y una adhesión de larga duración.

- 20 Tras el contacto con la capa de adhesivo, el fluido de activación penetra rápidamente en la capa de adhesivo provocando que el hinchamiento de las regiones hidrófilas de lugar a la generación de una rápida adherencia y aumento del área de la superficie de las regiones hidrófobas sin provocar que la etiqueta se vuelva lisa y deslizante desde el área de aplicación deseada. En una realización, la rápida adherencia dará lugar a intervalos de resistencia al pelado medios mayores de aproximadamente 100 gramos/pulgada (100 gramos por 2,54 centímetros) en aproximadamente 5 minutos de aplicación a un sustrato, preferiblemente una resistencia al pelado media mayor de aproximadamente 200 gramos/pulgada (200 gramos por 2,54 centímetros) en aproximadamente 2 minutos de aplicación a un sustrato, más preferiblemente una resistencia al pelado media mayor de 200 gramos/pulgada (200 gramos por 2,54 centímetros) en aproximadamente 1 minuto de aplicación a un sustrato. El fluido de activación se distribuye seguidamente en las regiones hidrófobas dando lugar a su hinchamiento y adhesión final al sustrato. Esta adhesión al sustrato da lugar a valores de la prueba de resistencia al pelado medios en el intervalo de aproximadamente 100 gramos/pulgada (100 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros), preferiblemente de aproximadamente 200 gramos/pulgada (200 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros), más preferiblemente de aproximadamente 400 gramos/pulgada (400 gramos por 2,54 centímetros) a aproximadamente 1.000 gramos/pulgada (1.000 gramos por 2,54 centímetros). El fluido de activación se retira a continuación de las regiones hidrófilas bien en la carga higroscópica o por evaporación de modo que la adherencia final no se ve comprometida por la presencia de un exceso de humedad en la etiqueta.

- 40 Disolventes adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, agua; acetona; acetonitrilo; alcoholes inferiores (es decir, los que tienen de 1-10 carbonos) incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos; metanol, etanol, alcohol isopropílico, n-propanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, 2-metil-2-butanol, n-pentanol, n-hexanol, 2-hexanol, ciclohexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol; glicoles incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos, propilenglicol, etilenglicol y butilenglicol; alcoholes grasos (es decir, los que tienen más de 10 carbonos) incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos, undecanol, dodecanol, 1-tetradecanol, alcohol arachidílico, docosanol, tetracosanol, hexacosanol, octanosol, triacontanol, alcohol cetílico, alcohol estearílico y policosinol; cetonas, tales como metil etil cetona; ésteres, tales como acetatos inferiores (es decir, los que tienen de 1 a 10 carbonos), incluyendo, aunque sin quedar limitados a los mismos, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de terc-butilo, acetato de 3-metil-1-butilo; alcoholes minerales; aceites tales como aceite de linaza y aceite vegetal; disolventes a base de cítricos tales como limoneno, otros alcoholes primarios, secundarios y terciarios, y combinaciones de los mismos.

- 50 Los disolventes volátiles inferiores, tales como etilenglicol y propilenglicol, son particularmente útiles para prolongar el período de latencia.

Los disolventes de baja energía superficial, tales como alcohol isopropílico son particularmente eficaces para aumentar la humectación sobre sustratos hidrófobos y/o de baja energía superficial.

- 55 La selección de polímero para la formulación adhesiva puede ser tal que el disolvente de activación requerido para activar la etiqueta sea agua. Sin embargo, polímeros seleccionados que solo requieran agua para la rápida transición de no adherente a activo pueden no ser deseables puesto que las etiquetas finales son muy vulnerables al bloqueo debido a absorción de humedad atmosférica, causando una transición del estado no adherente al estado adherente.

Por tanto, en una realización de la descripción, el fluido de activación contiene al menos dos o más disolventes. El



primer disolvente o componente es agua o una solución acuosa que permita una rápida humectación e hinchamiento de las regiones hidrófilas del adhesivo para generar la rápida adherencia responsable de la adhesión inicial de la etiqueta al sustrato. Sin embargo, puesto que el agua es retenida en la carga hidrófoba, la rápida adherencia se pierde y debe ser reemplazada por una adherencia final o de larga duración, derivada de las regiones hidrófobas, que presentan cierto comportamiento de hinchamiento en agua. Así, un segundo disolvente o componente es un disolvente no acuoso (sin agua) que contiene restos químicos hidrófobos que mejoran la activación de las regiones hidrófobas aumentando la permeabilidad del fluido de activación en estas regiones. En una realización particular de la descripción, el disolvente no acuoso es parcialmente miscible o totalmente miscible con agua. Usando una mezcla de disolventes, el hinchamiento de las regiones hidrófilas puede aumentar el área de la superficie de las regiones hidrófobas expuestas a la penetración del disolvente, dando lugar a una generación más rápida de la adherencia final. Un tercer disolvente o componente opcional, que preferiblemente es un material volátil, puede usarse para ayudar a retirar el exceso de humedad de la capa de adhesivo para promover una adhesión más fuerte. Esto está en contraste con la patente de Estados Unidos número 7.943.714, que describe el uso únicamente de agua, o agua más aditivos, tales como silicatos y/o polímeros, como disolvente. Sin embargo, el uso de agua solo puede ser problemático como se ha descrito antes. Los sistemas disolventes descritos en la presente memoria son no tóxicos (exentos de ftalato), no contienen materiales no volátiles (por ejemplo, sólidos) y tienen baja viscosidad para aplicaciones por pulverización.

En una realización de la descripción, el disolvente contiene entre 5% y 20% de un disolvente orgánico no tóxico en una solución acuosa. Debe tenerse cuidado en combinar la capa de adhesivo polimérico con disolventes adecuados que activen la capa en los parámetros descritos antes. En una realización particular de la descripción, la composición de activación es un sistema disolvente mixto con 1-50% p/p de alcohol en agua, preferiblemente una mezcla 10% p/p de un alcohol en agua. Sin embargo, también puede usarse cualquier alcohol polar con cierta miscibilidad en agua que contenga restos químicos hidrófobos.

El sistema disolvente puede variar para una composición adhesiva particular con el fin de modificar las propiedades de la composición adhesiva. Por ejemplo, los ejemplos siguientes muestran que el disolvente de activación puede variarse para que se ajuste a los materiales hidrófilo y/o hidrófobo seleccionados con el fin de conseguir el rendimiento deseado. En general, un disolvente es un fluido líquido que solubiliza o hincha los componentes poliméricos de una película sensible al disolvente. Un no disolvente es un fluido líquido que no solubiliza o hincha los componentes poliméricos de una película sensible al disolvente. En una realización de la descripción, puede incorporarse un no disolvente en el fluido de activación para reducir la adhesión de pelado media total de la etiqueta. En otra realización de la descripción, puede incorporarse un disolvente con una presión de vapor mayor que la del agua a una temperatura dada en el fluido de activación para reducir la cantidad de tiempo requerido para conseguir valores de adhesión final aceptables.

Para reducir la tensión superficial, mejorar la dispersión del disolvente sobre la superficie de la película adhesiva y/o promover la penetración del disolvente de activación pueden añadirse al fluido de activación tensioactivos. Los tensioactivos también pueden ayudar a liberar el fluido de activación permitiendo la creación de nieblas más finas con menores tamaños de partículas durante la atomización (cuando se usa para aplicar el fluido de activación a la capa de adhesivo de una etiqueta) lo cual puede promover la activación adhesiva aumentando el área de la superficie para la interacción entre la solución de activación y la capa de adhesivo. Las clases de tensioactivos que pueden usarse incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros.

Ejemplos específicos incluyen lecitina, Span™-60, Span™-80, Span™-65, Tween™-20, Tween™-40, Tween™-60, Dynol™ 604 (Air Products), Surfynol™ (Air Products), Pluronic™ (BASF, Alemania), Polysorbates™ (Tween™), dodecil sulfato de sodio (lauril sulfato de sodio), óxido de lauril dimetil amina, bromuro de cetiltrimetilaramonio (CTAB), alcoholes polietoxilados, polioxietileno sorbitán, Octoxynol™ (Triton X100™), N,N-dimetil-dodecilamina-N-óxido, bromuro de hexadeciltrimetil-amonio (HTAB), Polioxil 10 lauril éter, Brij™ 721™, sales biliares (desoxicolato de sodio, colato de sodio), aceite de ricino polioxilado (Cremophor™), etoxilato de nonilfenol (Tergitol™), ciclodextrinas, lecitina o cloruro de metilbencetonio (Hyamine™).

#### **E. Otros aditivos**

Pueden incorporarse aditivos en el fluido de activación, tales como ácidos, bases, tampones, agentes antimicrobianos, estabilizadores, emulsionantes y/o agentes desespumantes, según sea necesario para la aplicación particular.

Otros aditivos pueden añadirse en las composiciones para modular el rendimiento de la etiqueta exenta de revestimiento protector. Estos aditivos pueden seleccionarse para una diversidad de fines, tales como mejorar la penetración de agua, reducir el bloqueo, aumentar la adherencia rápida y/o la adhesión de larga duración así como mejorar la latencia (el tiempo entre la activación y la aplicación de la etiqueta). Clases posibles de aditivos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, sales, azúcares, otros carbohidratos, polielectrolitos, proteínas, tensioactivos secos y líquidos, resinas, agentes humectantes, aditivo que proporciona propiedades deseadas de disposición plana de las etiquetas, tales como humectantes, polietilenglicol y/o sales, otros materiales similares así como combinaciones de los mismos. Estos aditivos pueden incorporarse en uno o ambos componentes poliméricos, el disolvente de polímero, el fluido de activación, o combinaciones de los mismos.

En particular, el uso de disolventes no volátiles, plastificantes, agentes de coalescencia, oligómeros y/o polímeros en la activación puede prolongar el tiempo en estado abierto de una composición adhesiva dada. Los aditivos en la pulverización de activación no coagularán el aplicador usado para aplicar la pulverización de activación y no requerirán una excesiva limpieza.

## 5 1. Plastificantes

En una realización de la descripción, el fluido de activación contiene además uno o más plastificantes. Los plastificantes pueden usarse para mejorar la resistencia de la unión adhesiva de larga duración, en particular a sustratos poliméricos, tales como polietileno, con la condición de que estos presenten buena solvencia y/o plastificación de la capa de adhesivo de polímero deseado. La plastificación puede describirse como la capacidad de un plastificante de reblandecer una película polimérica. En algunos casos, una medida adecuada de la respuesta del plastificante puede medirse por la capacidad de un plastificante de reducir la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de un polímero deseado.

Plastificantes adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, polioles y dioles de peso molecular bajo a medio incluyendo, aunque sin quedar limitados a polietilenglicol, propilenglicol, etilenglicol, otros alcoholes incluyendo, aunque sin quedar limitados a alcoholes grasos, adipatos, fosfatos, azelatos, citratos, butil celosolve, poliéteres de poliol, aunque sin quedar limitados a monometil etil éter de propilenglicol, metiletil éter de dipropilenglicol, ésteres dibásicos, benzoatos y ácidos relacionados, carbonatos, lactonas, ftalatos, otros aceites a base de hidrocarburos y otros disolventes que son no volátiles a temperatura y presión normal (STP). En una realización de la descripción, el plastificante es un poliol poliéter, tal como los disponibles con el nombre comercial PLASTITILT® y MACOL®. Compuestos comercializados como tensioactivos también pueden usarse como plastificante con la condición de que proporcionen las propiedades deseadas de no volatilidad a temperaturas de operación y presenten buena solvencia y/o plastificación de la capa de adhesivo polimérico deseada.

La concentración del plastificante o plastificantes es típicamente de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso de la pulverización de activación. También pueden usarse disolventes y tensioactivos para permitir miscibilidad en soluciones o emulsiones acuosas. El uso de plastificantes puede proporcionar una adherencia más rápida, en particular en sustratos poliméricos, y puede prolongar los tiempos en estado abierto desde corta duración (menor de 90 segundos) hasta una cantidad indefinida de tiempo significativamente mayor de 28 días.

## III. Kits

En la presente memoria se describen kits que contienen las composiciones adhesivas o los componentes para preparar las composiciones adhesivas. En una realización de la descripción, el kit contiene, premezclados, los materiales hidrófilos e hidrófobos, así como todos los aditivos. La mezcla puede estar en forma de una solución o suspensión en un disolvente adecuado. De forma alternativa, la mezcla puede ser un sólido, que se formule en una solución o suspensión por el usuario. En estas realizaciones de la descripción, el kit puede contener uno o más disolventes para formular la composición adhesiva. Los materiales hidrófilos, materiales hidrófobos, aditivos y/o disolventes pueden suministrarse en recipientes apropiados, tales como bidones o bolsas. El kit también puede contener instrucciones para preparar la composición adhesiva así como instrucciones para aplicarla a las etiquetas. El kit también puede contener la solución de activación, que está envasada en un recipiente separado, tal como un bidón o bolsa. La solución de activación puede contener uno o más aditivos ya disueltos o dispersados en la solución de activación. De forma alternativa, los aditivos pueden añadirse a la solución de activación antes de su uso.

En algunas realizaciones de la descripción, la composición adhesiva y la solución de activación se venden a una entidad que aplica la composición adhesiva a etiquetas y vende las etiquetas tratadas y la solución de activación al usuario final. La entidad que vende las etiquetas tratadas y la solución de activación al usuario final puede envasar las etiquetas y la solución de activación con un dispositivo de impresión/etiquetado, provisto de un dispositivo accesorio para activar las etiquetas, usado para imprimir las etiquetas y/o aplicar las mismas a productos comerciales.

En otra realización de la descripción, se proporcionan etiquetas terminadas al cliente final a las que se ha aplicado la composición adhesiva antes de envasar las etiquetas. El usuario carga las etiquetas en el dispositivo de impresión/etiquetado apropiado, como se ha descrito antes, que se ha provisto de un dispositivo accesorio para activar la composición adhesiva. El dispositivo accesorio puede reemplazarse según se necesite. Una vez que el usuario ha adquirido el dispositivo accesorio, los kits que contienen etiquetas y la solución de activación, que está cargada en el dispositivo accesorio, pueden comprarse por el usuario final.

En algunas realizaciones de la descripción, los kits se venden a empresas de revestimiento/fabricación de etiquetas. Los kits pueden contener uno o más de los siguientes: (1) bidones, palés, bolsas u otros recipientes a granel que contienen el adhesivo a revestir sobre una hoja frontal usando un revestidor basado en una banda de gran formato; (2) bidones, palés, bolsas o cartuchos desechables; (3) estaciones de relleno, recipientes reutilizables o cartuchos desechables que contienen fluido de activación; (4) cilindros de formato ancho de etiqueta exenta de revestimiento protector; y combinaciones de los mismos. Los elementos del kit pueden venderse a una empresa de revestimiento/fabricante o a varias empresas de revestimiento/fabricantes.

En otras realizaciones de la descripción, los kits se venden al usuario final. Estos kits pueden contener uno o más de

los siguientes: (1) una etiqueta exenta de revestimiento protector con un adhesivo en la cara posterior del sustrato, activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por una boquilla única montada para modernizar una impresora de etiquetas; (2) una etiqueta exenta de revestimiento protector con un adhesivo en la cara posterior de sustrato, activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por una boquilla única montada para modernizar una impresora de etiquetas; (3) una etiqueta exenta de revestimiento protector con un adhesivo en la cara posterior de sustrato, activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por una disposición de boquillas montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (4) una etiqueta exenta de revestimiento protector con un adhesivo en la cara posterior de sustrato, activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por una boquilla única montada para modernizar una impresora de etiquetas; (5) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una boquilla única montada para modernizar una impresora de etiquetas; (6) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una disposición de boquillas montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (7) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una boquilla única, y luego activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por otra boquilla única, montada para modernizar una impresora de etiquetas; (8) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una boquilla única, y luego activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por otra boquilla única, montada para modernizar una impresora de etiquetas; (9) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una disposición de boquillas, y luego activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por otra disposición de boquillas, montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (10) una etiqueta exenta de revestimiento protector con una capa de imprimación en la cara posterior de sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato pulverizado por una disposición de boquillas, y luego activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por otra disposición de boquillas, montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (11) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento sobre la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una boquilla única montada para modernizar una impresora de etiquetas; (12) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento sobre la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una disposición de boquillas montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (13) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento sobre la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una boquilla única, y luego activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por otra boquilla, montada para modernizar una impresora de etiquetas; (14) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento sobre la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una boquilla única, y luego activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por otra boquilla, montada para modernizar una impresora de etiquetas; (15) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento sobre la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una disposición de boquillas, y luego activada por un fluido disolvente volátil pulverizado por otra disposición de boquillas, montadas para modernizar una impresora de etiquetas; (16) una etiqueta exenta de revestimiento protector sin revestimiento en la cara posterior del sustrato, con un adhesivo aplicado al sustrato por una disposición de boquillas, y luego activada por un fluido disolvente no volátil pulverizado por otra disposición de boquillas, montadas para modernizar una impresora de etiquetas; y combinaciones de los mismos.

Los kits pueden incluir un dispositivo que se modernice a una impresora de etiquetas que imprima, active y/o aplique las etiquetas. El fluido de activación puede suministrarse en forma de cartuchos que son insertados en, o unidos al dispositivo modernizado. El cartucho puede retirarse una vez que se ha expulsado el fluido. El cartucho puede rellenarse por el usuario final o puede devolverse al suministrador que proporcione cartuchos rellenos. En otras realizaciones de la descripción, el fluido es suministrado al dispositivo modernizado en un recipiente que se inserta en un depósito que está contenido en la modernización de la impresora de etiquetas.

En aquellas realizaciones de la descripción, en las que la etiqueta contenga una capa de imprimación entre la etiqueta y la capa de adhesivo, la capa de imprimación puede aplicarse a la etiqueta por el fabricante de la etiqueta que proporciona las etiquetas revestidas de imprimación al usuario final. El usuario final puede aplicar entonces la capa de adhesivo a la etiqueta usando la modernización de la impresora de etiquetas. Como se ha descrito antes, el adhesivo puede estar contenido en una forma de cartucho que puede retirarse de la modernización de la impresora o en un recipiente que se inserta en un depósito que está contenido en la modernización de la impresora de etiquetas. En algunas realizaciones de la descripción, la cara posterior de la etiqueta no está revestida y el adhesivo se aplica por medio de la modernización descrita antes (por ejemplo, cartucho o recipiente).

La modernización puede ser un dispositivo que esté montado en un aplicador de etiquetas u otra forma de equipo de etiquetado "impresión-aplicación". De forma alternativa, la modernización puede ser un dispositivo que es un dispositivo independiente sin conexiones a ningún equipo de impresión o etiquetado.

#### **IV. Procedimientos de preparación de composiciones adhesivas**

Los polímeros hidrófilos e hidrófobos pueden envasarse de forma individual, junto con uno o más disolventes, y mezclarse posteriormente. De forma alternativa, el polímero puede mezclarse conjuntamente para formar una mezcla y disolverse o suspenderse en un disolvente en forma de una emulsión, suspensión o solución.

Como se ha descrito antes, los polímeros hidrófilos e hidrófobos pueden suministrarse de forma individual, o como una mezcla, en una forma de sólido, solución o suspensión. Antes de la preparación de la composición adhesiva final, todas las formulaciones se diluyen hasta las concentraciones deseadas con agua destilada o disolvente orgánico adecuado.

- 5 La concentración de revestimiento deseada de las formulaciones varía entre un 25% y un 55% de sólidos (peso a volumen). Dependiendo de la combinación particular de componentes en las composiciones adhesivas, los componentes adhesivos hidrófobo e hidrófilo se mezclan entre sí en las proporciones apropiadas seguido por la adición del resto de componentes. Por ejemplo, si la carga higroscópica en forma de partículas a añadir está en forma de una suspensión coloidal, la mezcla polimérica puede mezclarse en esta suspensión; si el agente higroscópico es un sólido, este puede añadirse a la mezcla polimérica. En general, las soluciones se añaden en orden creciente de viscosidad seguidas por sólidos. Para garantizar la homogeneidad del producto final, se introduce cizallamiento en la formulación.

## V. Procedimientos de uso de composiciones adhesivas

- 15 La etiqueta exenta de revestimiento protector final está compuesta de una capa de adhesivo y una cara de impresión de la etiqueta. La aplicación de la capa de adhesivo a la cara de impresión de la etiqueta es parte del proceso de fabricación que influye en el rendimiento final del adhesivo.

### A. Caras de impresión de la etiqueta

- 20 A diferencia de otras etiquetas activadas por agua y disolvente y sistemas adhesivos, las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria pueden aplicarse a una diversidad de caras de impresión de la etiqueta, con una diversidad de MVTR de la cara de impresión de la etiqueta. Caras de impresión de la etiqueta adecuadas incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, papel, de calidades revestido en superficie y no revestido en superficie de papel térmico directo, películas poliméricas, materiales sintéticos tejidos y no tejidos, madera, películas metálicas, películas de material compuesto, plásticos y mylar. En algunas realizaciones de la descripción, la cara de adhesivo de la etiqueta recibe colorante/tinta/pigmento de un dispositivo de impresión, por ejemplo, marcas de registro de una impresora.

### B. Sustratos

- 30 Las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria pueden usarse para adherir etiquetas revestidas a una diversidad de sustratos. Sustratos adecuados incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, papel, cartón y metal, vidrio y plásticos usados corrientemente en aplicaciones comerciales incluyendo, aunque sin quedar limitadas a las mismas, poli(tereftalato de etileno) (PETE, PET, PETG), polietileno (PE), poliestireno (PS), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y películas de poli(cloruro de vinilo), y TYVEK®, así como otros sustratos de baja energía y termoplásticos.

- 35 En algunas realizaciones de la descripción, el adhesivo está diseñado para adherirse a un único sustrato específico pero no adherirse a otros sustratos. En una realización de la descripción, el adhesivo puede estar diseñado para que tenga una resistencia específica de adhesión y/o modo de fallo. Por ejemplo, para frascos farmacéuticos, la formulación adhesiva puede diseñarse para poder despegarse limpiamente pero teniendo una alta resistencia al despegado. Esto se produce cuando la unión adhesiva entre la hoja frontal y el sustrato es el modo de fallo de la etiqueta. Más específicamente, la unión adhesiva tiene un menor punto de fallo que la construcción de la hoja frontal.
- 40 En otras realizaciones de la descripción, el adhesivo está diseñado para adherirse a una diversidad de sustratos con poca o nula modificación de la formulación adhesiva.

- 45 La composición adhesiva (o mezcla) puede aplicarse a las caras de impresión de la etiqueta antes listadas usando procedimientos típicos de revestimiento de bandas que incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, procedimientos de revestimiento de cuchilla con rodillos, huecograbado, huecograbado inverso, varilla de dosificación, troquel de ranurado y cuchillas de aire.

El peso de revestimiento de la composición adhesiva en la cara de impresión de la etiqueta depende en gran medida de la aplicación de uso final de la etiqueta adhesiva sensible al disolvente. Para reducir costes, se usan de forma típica pesos de revestimiento de 3 gramos en seco de adhesivo por metro cuadrado. Sin embargo, también pueden usarse pesos de revestimiento de hasta 25 gramos en seco por metro cuadrado.

- 50 Después de aplicar la composición adhesiva a la banda de la cara de impresión de la etiqueta, el agua y el disolvente restante es extraído de la composición adhesiva. Esto puede llevarse a cabo usando procedimientos convencionales que incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, horno de flotación de aire, horno de bandas sobre rodillos, procedimientos de curado con energía y similares. De forma alternativa, la composición adhesiva puede diseñarse de modo que el polímero, polímeros o carga en forma de partículas en la composición adhesiva atrape el exceso de disolvente polimérico y/o pulverización de activación, de forma que la presión de vapor del sistema combinado (polímero(s) + pulverización) sea menor que la de la pulverización sola. Esto permite que toda sobrepulverización que no entre en contacto con la etiqueta se evapore, manteniendo la etiqueta adherente de forma indefinida. En una

realización de la descripción, esto puede llevarse a cabo incorporando sales inorgánicas como carga en forma de partículas en la formulación adhesiva.

5 Opcionalmente, puede ser deseable revestir papel activado térmicamente y películas. Se debe poner cuidado en la selección del adhesivo para garantizar que los componentes que forman la composición adhesiva no contengan determinados compuestos químicos o disolventes que interactúen de forma negativa con el colorante térmico embebido. Además, durante el proceso de secado (o eliminación del disolvente), el calor o energía del proceso no activará el papel térmico (un procedimiento conocido como formación de imágenes).

10 A veces el revestimiento de una banda con un adhesivo puede inducir un fenómeno conocido como memoria de forma u ondulación. Puesto que es importante con frecuencia para aplicaciones finales que las etiquetas tengan propiedades de deposición plana, pueden añadirse una serie de aditivos para evitar la ondulación de la formulación adhesiva, como se ha descrito antes. Además, pueden emplearse procedimientos mecánicos para reducir la ondulación. Además, la adición de agua vaporizada (u otros vapores líquidos) a la cara revestida sin adhesivo de la etiqueta puede tener efectos drásticos para reducir la ondulación.

### C. Etiquetas revestidas

15 En una realización de la descripción, el producto final es una etiqueta que tiene tres capas: una primera capa sobre la cual puede imprimirse tal como por una típica impresora de etiquetas, una segunda capa de material de cara de impresión de la etiqueta, y luego una tercera capa de composición adhesiva descrita en la presente memoria, por ejemplo, revestida sobre una superficie de la cara de impresión de la etiqueta, tal como una película compuesta de una mezcla de polímeros hidrófobos e hidrófilos que contienen una dispersión de carga higroscópica en forma de partículas y otros aditivos. Preferiblemente, existe una fase continua compuesta de una mezcla homogénea de todos los polímeros adhesivos con una dispersión uniforme de la carga. De forma alternativa, existe una separación de fases de los polímeros que da lugar a una película compuesta de dos fases, una rica en el polímero hidrófilo y una rica en el polímero hidrófobo; esto puede producirse de dos formas diferentes, una con una fase continua de polímero hidrófobo con regiones de polímero hidrófilo o viceversa. En estas realizaciones de la descripción, la carga está dispersada de modo uniforme en ambas fases o preferentemente localizada en una de las fases ricas en polímero. En algunas realizaciones de la descripción, las partículas de carga están localizadas en la superficie de la película; en otras, estas están localizadas en la interfase entre el papel y el adhesivo o distribuidas uniformemente en el eje z. En todas las realizaciones de la descripción, la porción de adhesivo de la etiqueta exenta de revestimiento protector está en un estado no adherente antes de la activación por la solución de activación.

30 Las etiquetas pueden estar diseñadas también para indicar la manipulación del producto. En una realización de la descripción, las etiquetas pueden estar diseñadas para dejar un residuo, tal como parte de la etiqueta, si la etiqueta es retirada del envase/recipiente. Por ejemplo, pueden aplicarse etiquetas a un recipiente que contenga productos farmacéuticos. Si alguien intenta retirar la etiqueta, el residuo de la etiqueta permanece en el recipiente indicando que se ha retirado la etiqueta original. Esto puede ser de utilidad si la etiqueta se aplica al recipiente tal que si el recipiente es abierto, la etiqueta se ve comprometida y deja un residuo detrás.

35 Las composiciones adhesivas que contienen uno o más materiales hidrófilos y uno o más materiales hidrófobos presentan mayores resistencias al pelado que los materiales que contienen uno o más materiales hidrófilos o uno o más materiales hidrófobos solos. Como se muestra en los ejemplos, las composiciones que contienen uno o más materiales hidrófilos y uno o más materiales hidrófobos presentaron mayores resistencias al pelado promedio y mayores resistencias al pelado máximas al compararlas con adhesivos que contienen uno o más materiales hidrófilos o uno o más materiales hidrófobos solos.

### Ejemplos

45 Se prepararon una serie de etiquetas exentas de revestimiento protector adhesivas sensibles a disolvente de acuerdo con las enseñanzas anteriores y la siguiente descripción detallada para probar las propiedades de adhesión. De acuerdo con las descripciones anteriores, la capa de agente adhesivo sensible a disolvente se revistió sobre 77 g/m<sup>2</sup> de papel térmico. Cada capa de agente adhesivo sensible a disolvente de la formulación se (1) preparó a un 30% en sólidos y (2) se revistió usando una varilla Mayer #24 para conseguir un peso de película seca de revestimiento de 10,8 ± 2 libras (4,899 ± 0,907 kg) por resma (3000 pies<sup>2</sup> (278,709 metros<sup>2</sup>)). La capa de agente adhesivo sensible a disolvente se secó en un horno a 40 °C durante aproximadamente 3 minutos para conseguir un contenido total de humedad de la etiqueta adhesiva exenta de revestimiento protector sensible a disolvente de 5% a 7%.

55 Se prepararon composiciones adhesivas que contenían uno o más materiales hidrófilos y uno o más materiales hidrófobos y se midieron las resistencias al pelado de las composiciones. Para la comparación, se prepararon composiciones adhesivas que contenían solo materiales hidrófilos o solo materiales hidrófobos y se midieron las resistencias al pelado. Se cortaron muestras en tiras de 1 pulgada (2,54 cm) por 9 pulgadas (22,86 cm) como se requiere por el procedimiento de prueba. Las muestras se activaron mediante pulverización de activación descritas en las Tablas 1 a 6 pulverizadas desde una boquilla de pulverización controlada manualmente justo antes de la aplicación con aproximadamente 3 a 15 mg/pulgada<sup>2</sup> (1,181 a 5,906 mg/centímetro<sup>2</sup>) de pulverización de activación. Las tiras de muestra se aplicaron al sustrato de polietileno y Tyvek manualmente presionando y alisando la etiqueta

plana. Se midió la fuerza requerida para retirar las tiras de muestra, se promedió y se anotó el modo de fallo en las Tablas 1 a 6. Se probaron tres réplicas de cada muestra. Las muestras se probaron a un tiempo de secado de 2 minutos. El tiempo de secado es el tiempo durante el cual la etiqueta activada está en contacto con un sustrato. El tiempo de secado no incorpora el tiempo transcurrido entre la activación y la aplicación a un sustrato. Se midió la resistencia al pelado usando la Norma ASTM D3330 (Procedimiento de Prueba Normalizado para la Adhesión y Pelado de Cinta Sensible a la Presión). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Los materiales usados en los ejemplos pueden clasificarse en general como polímeros hidrófilos, polímeros hidrófobos, cargas higroscópicas y/o polímeros y plastificantes. A continuación se presenta una lista de materiales en los ejemplos clasificada como tal.

- 10 Polímeros hidrófilos ejemplo incluyen CELVOL® 502, un poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado (87-89%) disponible de Celanese (Dallas, TX).

Polímeros hidrófobos ejemplo incluyen: JONCRYL® 2641, una emulsión acrílica de estireno suministrada a un 38,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); Joncryl JONCRYL® 2646, una emulsión acrílica suministrada a un 48,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Sturtevant, WI); JONCRYL® 624, una emulsión acrílica suministrada a un 48% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); JONCRYL® 2330, una emulsión acrílica suministrada a un 45,5% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Wyandotte, MI); JONCRYL® ECO 2124, una emulsión acrílica suministrada a un 47,3% en peso de sólidos en agua disponible de BASF (Sturtevant, WI); UCAR® Latex 6569, una emulsión de copolímero acrílico suministrada a un 57,5% en peso de sólidos en agua disponible de Arkema (Cary, NC); VINNAPASS® 401, una dispersión de copolímero de acetato de vinilo-etileno estabilizada con poli(alcohol vinílico) suministrada a un 55% en peso de sólidos en agua disponible de Wacker Chemie (Múnich, Alemania); AUROREN® AE-202, una poliolefina acrílica modificada con agua suministrada a un 30% en peso de sólidos en agua disponible de Nippon Paper Chemicals (Tokio, Japón); emulsión SBR ROVENE® 4813, un látex polimerizado con alto contenido en gel con un 30% de contenido de estireno unido suministrada a un 53% en peso de sólidos en agua disponible de Mallard Creek Polymers (Charlotte, NC); DISPERSOLL® C VPLS 2372/1, una dispersión acuosa de poli-2-clorobutadieno-1,3 suministrada a un 58% en peso de sólidos en agua disponible de Bayer Material Sciences (Pittsburgh, PA); SNOWTACK® SE 780G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en la formación de un aducto de resina de trementina y esterificación suministrada a un 55% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); SNOWTACK® 880G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en resina de trementina y resinas que no son de trementina suministrada a un 57% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); SNOWTACK® SE 724G, una dispersión de modificador de la adherencia en agua basada en éster de resina de trementina estabilizada de alta calidad suministrada a un 51% en peso de sólidos en agua disponible de Lawter (Chicago, IL); y Michem Prime 5931, una dispersión de ácido acrílico en etileno suministrada a un 28% en peso en agua disponible de Michelman, Inc. (Cincinnati, OH).

- 35 Orgasol 3502 D Nat 1 es un polvo de poliamida disponible de Arkema (Filadelfia, PA) y en general está caracterizado como una carga polimérica higroscópica.

Plastificante, o disolventes no volátiles a presiones y temperaturas de operación, descritos en los ejemplos incluyen: Pycal 94, un plastificante sin ftalato disponible de Croda (New Castle, DE); Acrastrip 950, compuesto de ésteres orgánicos, agentes humectantes y biodisolventes disponibles de U.S. Polychemical Corporation (Spring Valley, NY); Montasolv PMP, un plastificante de poli(alcohol éter) disponible de SEPPIC (Fairfield, NJ); y glicerina disponible de San Jose Scientific (Santa Clara, CA).

#### **Ejemplo 1. Efecto de diferentes plastificantes sobre la resistencia al pelado de adhesivos**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 1. Todos los porcentajes están en peso de la composición. PE es polietileno. En las columnas cuatro y seis se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE) y Tyvek.

ES 2 541 717 T3

Tabla 1. Composiciones adhesivas y resistencia al pelado

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	Tyvek (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
[(Joncryl 2641 55%, UCAR 9569 45%) + Glicerina 12%] + Celvol 502 10%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1 h	75	1 h	20
[(Joncryl 2641 55%, UCAR 9569 45%) + Glicerina 12%] + Vinnapass 401 10%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1h	80	1h	10
[(Joncryl 2641 55%, UCAR 9569 45%) + Glicerina 12%] + Auroren AR-202 5%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1h	100	1h	5
[(Joncryl 2641 55%, Rovene 4813 45%) + Glicerina 12%] + Celvol 502 10%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1 h	20	1 h	70
[(Joncryl 2641 55%, Rovene 4813 45%) + Glicerina 12%] + Vinnapass 401 10%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1 h	100	1 h	125
[(Joncryl 2641 55%, Rovene 4813 45%) + Glicerina 12%] + Auroren AE-202 5%	IPA 20%, Acrastrip 950 7,5%, Pycal 94 5%, Glicerina 5%	1h	125	1 h	100

**Ejemplo 2. El efecto de diferentes aditivos sobre las propiedades adhesivas de formulaciones de neopreno**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 2. Todos los porcentajes están en peso de la composición, PE es polietileno. En las columnas cuatro y seis se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE).

5 Tabla 2. Formulaciones adhesivas que varían por el aditivo

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
Joncryl 2641 70%, [Dispercoll CVPLS: Snowtack 780G 80:20] 30%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	50	24 h	220
Joncryl 2641 70%, [Dispercoll CVPLS: Snowtack 780G 80:20] 30% + SiO <sub>2</sub> 5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	238	24 h	82
Joncryl 2641 70%, [Dispercoll CVPLS: Snowtack 780G 80:20] 30% + Auroren AE-202 5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	306	24 h	260

**Ejemplo 3. Efecto de diferentes modificadores de adherencia sobre la resistencia al pelado**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 3. Todos los porcentajes están en peso de la composición. PE es polietileno. En las columnas cuatro, seis y ocho se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE).

10

Tabla 3. Formulaciones adhesivas que pueden variar por el modificador de adherencia

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	Tyvek (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 780G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	245	24 h	202		
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 880G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	343	24 h	411	24 h	238 FSD
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack SE724G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	274	24 h	157,7		



**Ejemplo 4. Efecto de diferentes Joncryl sobre la resistencia al pelado del adhesivo**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 4. Todos los porcentajes están en peso de la composición. PE es polietileno. En las columnas cuatro y seis se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE).

5 Tabla 4. Efecto de diferentes Joncryl sobre la resistencia al pelado

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
Joncryl 2646 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 780G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	12	24 h	
Joncryl 624 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 780G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	189	24 h	201,76
Joncryl 2330 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 780G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	227	24 h	126,5
Joncryl ECO 2124 70%, Dispercoll CVPLS 24%, Snowtack 780G 6%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	289	24 h	125

**Ejemplo 5. Efecto de aditivos sobre la resistencia al pelado de formulaciones de Joncryl/Neopreno**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 5. Todos los porcentajes están en peso de la composición. PE es polietileno. En las columnas cuatro y seis se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE).

10

Tabla 5. Efecto de aditivos sobre la resistencia al pelado de formulaciones de Joncryl/Neopreno

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%, Orgasol 3502 5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	54,34	24 h	4,69
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%, Auroren AE-202 5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	275 FSD	24 h	115,5
Joncryl 2641 70%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%, MichemPrime 5931 5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	155,87	24 h	97

**Ejemplo 6. Efecto de mezclas de Joncryl sobre la resistencia al pelado de formulaciones adhesivas**

Se prepararon una serie de adhesivos que tienen la composición mostrada en la Tabla 6. Todos los porcentajes están en peso de la composición. PE es polietileno. En las columnas cuatro y seis se muestran las resistencias al pelado del adhesivo aplicado a sustratos de polietileno (PE).

5 Tabla 6. Efecto de mezclas de Joncryl sobre la resistencia al pelado de formulaciones adhesivas

Adhesivo	Solución de activación	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)	Tiempo	PE (g/pulgada) (gramos por 2,54 centímetros)
Joncryl 2641 25%, Joncryl ECO 2124 50%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	384	24 h	525,5
Joncryl 2641 37,5%, Joncryl ECO 2124 37,5%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	194,3	24 h	525
Joncryl 2641 50%, Joncryl ECO 2124 25%, Dispercoll CVPLS 21,5%, Snowtack 880G 3,5%	IPA 30%, Montasolve PMP 7%, Acrastrip 950 8%	1 h	9,43	6 h	145,7

**REIVINDICACIONES**

1. Un kit que comprende una composición adhesiva que comprende al menos dos materiales con diferentes caracteres hidrófilos y un fluido de activación que comprende agua, uno o más disolventes no acuosos y un plastificante,
- 5 en el que los al menos dos materiales proporcionan rápida adherencia y adhesión final cuando son expuestos al fluido de activación.
2. El kit de la reivindicación 1, en el que el material más hidrófilo está seleccionado del grupo que consiste en poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), polivinilpirrolidonas, copolímeros de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(ácidos acrílicos), poli(acrilatos, polietilenglicoles, poli(2-etil-2-oxazolina), copolímeros de poli(acrilamida, etileno-acetatos de vinilo, derivados de la celulosa, ureas, gelatinas, agares y gomas arábicas, y combinaciones de los mismos.
- 10 3. El kit de la reivindicación 2, en el que el polímero hidrófilo es polivinilpirrolidona (PVP), poli(2-etil-2-oxazolina) o una combinación de los mismos
4. El kit de la reivindicación 2, en el que la concentración del material(es) hidrófobo(s) varía de 10% a 50% en peso de la composición adhesiva en un estado seco.
- 15 5. El kit de la reivindicación 2, en el que la concentración del material(es) hidrófobo(s) varía de 20% a 40% en peso de la composición adhesiva en un estado seco.
6. El kit de la reivindicación 1, en el que el polímero hidrófobo está seleccionado del grupo que consiste en cauchos naturales y regenerados, poliuretanos, cauchos de estireno-butadieno no carboxilados y carboxilados, poli(acrilatos, poliamidas, poliésteres, poliolefinas, poliestirenos, poli(ésteres de vinilo), polivinil cetonas, elastómeros de polidieno, poliisobutilenos, y combinaciones de los materiales anteriores.
- 20 7. El kit de la reivindicación 6, en el que el polímero hidrófobo es un polímero o copolímero acrílico.
8. El kit de la reivindicación 6, en el que la concentración del material(es) hidrófobo(s) varía de 40% a 80% en peso de la composición adhesiva en un estado seco.
- 25 9. El kit de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además una carga higroscópica en forma de partículas.
10. El kit de la reivindicación 9, en el que la carga higroscópica en forma de partículas está seleccionada del grupo que consiste en alúmina, gel de alúmina, bohemita, pseudobohemita, arcilla, carbonato de calcio, creta, carbonato de magnesio, caolín, arcilla calcinada, piropilato, bentonita, zeolita, talco, sílice, gel de sílice, silicatos de aluminio sintéticos, silicatos de calcio sintéticos, tierra de diatomeas, polvo de ácido silícico anhidro, hidróxido de aluminio, barita, sulfato de bario, yeso, sulfato de calcio y partículas orgánicas, microfibras no tejidas y combinaciones de los mismos.
- 30 11. El kit de la reivindicación 10, en el que la concentración de la carga higroscópica en forma de partículas varía de 0,5% a 25% en peso de la película seca.
- 35 12. El kit de la reivindicación 1, en el que el uno o más disolventes no acuosos están seleccionados del grupo que consiste en acetona; acetonitrilo; metanol, etanol, alcohol isopropílico, n-propanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, 2-metil-2-butanol, n-pentanol, n-hexanol, 2-hexanol, ciclohexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, undecanol, dodecanol, 1-tetradecanol, propilenglicol, etilenglicol, butilenglicol, alcohol arachidílico, docosanol, tetracosanol, hexacosanol, octanosol, triacontanol, alcohol cetílico, alcohol estearílico, policosinol, metil etil cetona, acetato de etilo, alcoholes minerales, aceite de linaza, aceite vegetal, disolventes a base de cítricos, limoneno, y combinaciones de los mismos.
- 40 13. El kit de la reivindicación 12, en el que el fluido de activación comprende agua y un alcohol que tiene 10 carbonos o menos.
14. El kit de la reivindicación 13, en el que la concentración de alcohol varía de 1% a 25% en peso del fluido.
- 45 15. El kit de la reivindicación 14, en el que la concentración de alcohol es aproximadamente de 10% en peso del fluido.
16. El kit de la reivindicación 1, en el que la concentración total de plastificante varía de 2% a 50% en peso del fluido de activación.
17. El kit de la reivindicación 1, en el que el plastificante es un poliol de bajo peso molecular.

18. El kit de la reivindicación 17, en el que el poliol de bajo peso molecular es un poliol poliéter.

5 19. Una etiqueta adhesiva exenta de revestimiento protector que comprende la composición adhesiva del kit de la reivindicación 1, en la que la etiqueta es activada por un fluido de activación que comprende agua, uno o más disolventes no acuosos, y un plastificante y aplicada a una superficie polimérica, la etiqueta tiene una adherencia mejorada sobre la superficie polimérica comparada con una etiqueta activada por un fluido de activación que no contiene el plastificante.

10 20. Un procedimiento de aplicación de una etiqueta adhesiva exenta de revestimiento protector a un sustrato de poli(tereftalato de etileno) o vidrio, comprendiendo el procedimiento activar la etiqueta adhesiva exenta de revestimiento protector que comprende una composición adhesiva que comprende al menos dos materiales con diferentes caracteres hidrófilos con un fluido de activación que comprende agua, uno o más disolventes no acuosos y un plastificante, y aplicar la etiqueta al sustrato de poli(tereftalato de etileno) o vidrio.