

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 933**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

C09J 7/29 (2008.01)

C09J 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2007 PCT/US2007/004920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2007 WO07130196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2007 E 07751662 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2016149**

54 Título: **Película polimérica recubierta**

30 Prioridad:

25.04.2006 US 410574

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

07.11.2018

73 Titular/es:

**JINDAL FILMS EUROPE VIRTON SPRL (100.0%)
Zoning Industriel de Latour
6761 Virton, BE**

72 Inventor/es:

**MCGEE, DENNIS, E. y
GRINGOIRE, BRUNO, R.L.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 688 933 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

Película polimérica recubierta

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a películas poliméricas recubiertas en dos lados. Las películas pueden ser útiles como etiquetas, por ejemplo etiquetas sensibles a la presión. La invención, en una realización particular, se refiere a películas a base de polímero, recubiertas en dos lados, que pueden imprimirse, transparentes, que son resistentes al bloqueo a la vez que proporcionan adherencia robusta a la adhesividad y resistencia a la humedad y la pasteurización.

Antecedentes

10 Muchas películas poliméricas tratadas o no recubiertas, tales como películas compuestas por polipropileno isotáctico, pueden no proporcionar adherencia aceptable de tintas o adhesivos sin tratamiento o recubrimiento especial. El recubrimiento y el tratamiento de películas poliméricas mejoran enormemente su utilidad y funcionalidad. Sin embargo, cuando ambos lados de una película se tratan y/o se recubren para aumentar la energía de superficie, pueden surgir graves problemas de bloqueo interfacial cuando la película se enrolla o se apila. Para que sea útil,
15 procesable y funcional, la superficie de lado superior de una película polimérica no debe bloquear la superficie de lado posterior.

En las películas poliméricas útiles para aplicaciones de etiquetado, es deseable que una película pueda imprimirse de manera adecuada sobre una superficie de la película, mientras que la otra superficie de la película se une de manera adecuada con un adhesivo que es útil para unir la película o la etiqueta a un recipiente. Las soluciones al problema de bloqueo proporcionan con frecuencia la impresión o aplicación de un adhesivo a la propia superficie. De ese modo, sólo es necesario que una superficie de la película posea una energía de superficie aumentada, controlando o evitando de ese modo los problemas de bloqueo. Para evitar los problemas de bloqueo, las películas preparadas para su uso como superficie de impresión de etiqueta, particularmente superficie de impresión sensible a la presión, pueden recubrirse sobre una superficie con un recubrimiento que potencia la capacidad de impresión, la adhesión de adhesivo, la resistencia al desgaste usual y/o la resistencia a la pasteurización. El lado opuesto de tal película de superficie de impresión puede quedarse sin tratar.

Alternativamente, algunos fabricantes preparan una superficie de impresión de etiqueta que tiene una superficie de lado superior tratada o recubierta para recibir tintas de impresión, mientras que no se proporciona tratamiento ni recubrimiento sobre la superficie de recepción de adhesivo (por ejemplo, Clear PSA4 fabricada por ExxonMobil Oil Corporation). Una impresora o convertidor puede someter a tratamiento de corona más tarde la superficie de recepción de adhesivo inmediatamente antes de aplicar un adhesivo y un revestimiento desprendible a la superficie de impresión. Para los adhesivos y las etiquetas sensibles a la presión, el adhesivo con frecuencia se aplica primero a un revestimiento desprendible siliconizado, que entonces se lamina al lado posterior o superficie de recepción de adhesivo de la superficie de impresión de etiqueta. Cuando el revestimiento desprendible laminado se retira de la superficie de impresión de etiqueta, el adhesivo sensible a la presión se adhiere de manera más robusta a la superficie de impresión de etiqueta que al revestimiento desprendible. El resultado deseado es una superficie de impresión de etiqueta con un adhesivo sensible a la presión recubierto por transferencia sobre la superficie de recepción de adhesivo no impresa, mientras que la etiqueta está impresa sobre la superficie superior.

Dado que algunos laminadores o impresoras no tienen capacidades de tratamiento, también tienen que prepararse superficies de impresión de etiqueta que proporcionan un grado limitado pero aceptable de bloqueo que son útiles para algunas aplicaciones. Tales películas pueden poseer un recubrimiento de lado de impresión/lado superior y una superficie de recepción de adhesivo/lado posterior tratada pero no recubierta. Puede usarse tratamiento de la superficie de recepción de adhesivo mediante descarga de corona o llama sobre el lado de recepción de adhesivo para dar la superficie de plástico no recubierta receptiva a adhesivos. Por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 5.380.587 y 5.382.473 concedidas a Musclow, *et al.* dan a conocer películas de material de soporte de etiquetas o empaquetamiento de múltiples capas que tienen características de ausencia de bloqueo y capacidad de impresión excelentes para una superficie de poliolefina tratada, pero sin recubrir. Tales películas pueden ser difíciles y rigurosas de producir.

La patente estadounidense n.º 6.025.059 concedida a McGee *et al.* da a conocer una película de plástico recubierta con un recubrimiento de resina epoxídica que puede imprimirse en el lado superior que es el producto de reacción de una resina epoxídica dispersable en agua o soluble en agua y un polímero de vinilo aminoetilado acidificado producido mediante la polimerización de acrilato u otro monómero, con ácido metacrílico o acrílico. El polímero de vinilo aminoetilado acidificado puede funcionar como agente de curado o endurecedor. Con el control apropiado del peso de recubrimiento, estos recubrimientos pueden no bloquear de manera demasiado grave las superficies de poliolefina no recubiertas.

En la solicitud de patente estadounidense n.º 20050112334, Servante da a conocer un sustrato de película que puede imprimirse que se recubre con un recubrimiento que contiene un polímero dispersable en agua y acrilatos polifuncionales que resultan de la esterificación de un poliol con ácido (met)acrílico o derivados de polialilol. En esta

solicitud de patente, puede aplicarse un adhesivo sensible a la presión a cualquiera de la superficie recubierta o la superficie no recubierta opuesta puede recubrirse con un adhesivo sensible a la presión. Una película o lámina de desprendimiento que consiste en un agente de desprendimiento también puede cubrir la capa de adhesivo sensible a la presión.

5 Los sustratos de película que sólo están recubiertos sobre la superficie de impresión pueden funcionar en algunas aplicaciones que emplean adhesivos permanentes o que pueden volver a colocarse. Los adhesivos que pueden volver a colocarse permiten que la etiquetadora retire y reajuste etiquetas desalineadas durante un periodo determinado (habitualmente de alrededor de un día) después de que se han aplicado al producto etiquetado. Esto minimiza la necesidad de desechar producto terminado con etiquetas desalineadas. Sin embargo, con el tiempo, los adhesivos que pueden volver a colocarse se comportan como adhesivos permanentes. A diferencia de las etiquetas con adhesivos que pueden volver a colocarse, las etiquetas sensibles a la presión removibles se deben desprender limpiamente de los objetos etiquetados después de haberse almacenado durante meses o años en un amplio intervalo de temperaturas y humedad. Los adhesivos removibles conocidos en la técnica producen un rendimiento escaso o desigual si la capa de recepción de adhesivo no está recubierta o tratada, especialmente después de la exposición a condiciones húmedas o tropicales, tales como las caracterizadas por aire cálido y húmedo. En tales condiciones, el anclaje del adhesivo removible al sustrato de etiqueta puede degradarse y cuando la etiqueta removible se desprende del artículo, tal como una prenda de vestir o una caja de CD, parte del adhesivo puede permanecer de manera indeseable en el artículo.

20 Touhsaent (patente estadounidense n.º 6.844.034) da a conocer sustratos de plástico que pueden imprimirse, preferiblemente películas poliméricas que se recubren con una capa que puede imprimirse que comprende un polímero acrílico aniónico y acrilato epoxídico. El polímero acrílico aniónico puede reticularse para mejorar la resistencia a la degradación de adhesión de etiqueta frente a alcohol isopropílico y/o agua caliente. Permitted el tratamiento o recubrimiento de la superficie opuesta a la capa que puede imprimirse, pero no enseñó cómo seleccionar recubrimientos o tratamiento adecuados para la superficie opuesta que no bloqueen la primera capa recubierta.

En la patente estadounidense n.º 6.893.722, McGee da a conocer un recubrimiento de polímero amino-funcional catiónicamente estabilizable que es útil para fomentar la adhesión de tintas curables. La invención se refiere además a una película de plástico recubierta en un lado que comprende tal polímero.

30 En la patente estadounidense n.º 6.939.602, McGee *et al.* dan a conocer recubrimientos para la superficie de recepción de adhesivo de una etiqueta de película de plástico recubierta por los dos lados, en los que la película es opaca y la capa de piel de recepción de adhesivo presenta cavidades y tiene una estructura de celdas abiertas. La superficie opuesta puede tratarse en la superficie y recubrirse o imprimirse. Sin embargo, la superficie de recepción de adhesivo es rugosa ($R_a > 0,5$ micrómetros (0,5 micras)), lo cual es un método conocido en la técnica para conferir resistencia en bloque a estructuras de película.

35 ExxonMobil Chemical Films Europe produce una película opaca que puede imprimirse en el lado superior (Label-Lyte® 60 LH537) que está recubierta en la superficie de recepción de adhesivo de lado posterior. Sin embargo, la formulación de recubrimiento de lado posterior es rugosa y produce un acabado mate, para evitar el bloqueo. Tal película no es adecuada para su uso como etiqueta transparente.

40 La patente estadounidense n.º 5.662.985 concedida a Jensen *et al.* da a conocer una etiqueta polimérica recubierta por los dos lados que comprende una capa de anclaje de recepción de adhesivo y una capa de base de tinta. Aunque esta técnica ofrece un rendimiento mejorado con una amplia gama de adhesivos, el material de soporte de etiqueta realizado según esta invención debe manipularse muy cuidadosamente y mantenerse frío durante el almacenamiento o se producirá bloqueo como resultado. Incluso con una manipulación cuidadosa, con frecuencia el bloqueo en rollo es grave cerca del núcleo de rollos grandes provocando pérdidas de material significativas durante un procedimiento de laminación u otro procedimiento de manipulación. Además, aunque se manipule apropiadamente, desenrollar rollos de tal superficie de impresión crea un nivel no deseado de contaminación acústica y peligros para la salud relacionados en el lugar de trabajo.

50 Innovia produce una película que puede imprimirse recubierta por los dos lados transparente (Rayoface® ACPA) que es resistente a la degradación en agua caliente o fría. Sin embargo, esta película, como el producto Label-Lyte® 50 LL534 II de ExxonMobil, es muy sensible a la temperatura a la que se almacena, debido a tendencias al bloqueo. La bibliografía de producto de Innovia advierte contra el almacenamiento a temperaturas por encima de 30°C (86°F) o fuentes de calor localizadas por encima de 40°C (113°F). Cuando se transporta la película, los rollos pueden experimentar temperaturas de hasta 60°C (140°F) en la parte trasera de camiones o contenedores de envío internacional a menos que se contraigan gastos adicionales para contenedores de envío de temperatura controlada.

55 ExxonMobil Chemical Films Europe proporciona una película transparente, que puede imprimirse por un lado, recubierta por dos lados (Label-Lyte® 50 LTG702) que comprende un recubrimiento antiestático que puede imprimirse sobre la superficie de recepción de adhesivo y un recubrimiento que no puede imprimirse a base de compuesto acrílico que proporciona resistencia al bloqueo y al desgaste usual y deslizamiento sobre el lado superior de la etiqueta. La capa de recepción de adhesivo se diseñó principalmente para adhesivos de fusión en caliente

usados para unir etiquetas envolventes a botellas de bebida. La película se somete a impresión negativa sobre la capa de recepción de adhesivo. La superficie de lado superior que no puede imprimirse no se une bien a tintas en un entorno húmedo y el aspecto de la tinta es con frecuencia malo, supuestamente debido a la presencia de altos niveles de aditivos antibloqueo y de deslizamiento. Esta característica también ayuda a mitigar el bloqueo. La impresión negativa se basa en el sustrato para proteger las tintas frente a los rigores del transporte a través de líneas de empaquetamiento. Sin embargo, la impresión negativa oscurece la textura de la superficie impresa. Con frecuencia las impresoras pueden usar tintas de serigrafía curadas por UV, por ejemplo, para crear una superficie texturizada para potenciar el atractivo del recipiente etiquetado para un cliente. Con frecuencia la impresión negativa tampoco es útil para sustratos opacos o con cavidades. Además, para etiquetas unidas a sustratos con adhesivos sensibles a la presión, es una práctica habitual en la industria aplicar el adhesivo sensible a la presión (y su revestimiento desprendible adjunto) antes de imprimir las etiquetas. Por tanto, una etiqueta sometida a impresión inversa resulta poco útil para etiquetas sensibles a la presión. Además, la película se vuelve turbia cuando se expone a calor y humedad.

La industria de las etiquetas poliméricas necesita una película de etiqueta transparente recubierta por los dos lados que proporcione un anclaje de adhesivo robusto y que por tanto no se bloquee a un recubrimiento de lado superior que puede imprimirse, particularmente a lo largo de una amplia gama de condiciones de temperatura y humedad. Además, existe una necesidad de una etiqueta transparente recubierta por los dos lados que mantenga una adhesión de etiqueta aceptable, transparencia y aspecto "sin etiqueta" tras la pasteurización, inmersión en agua o entornos húmedos a lo largo de un amplio intervalo de temperatura.

20 Sumario

Según la invención reivindicada, se proporciona una película polimérica recubierta según la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

Por tanto esta invención proporciona una película polimérica recubierta por los dos lados que puede imprimirse y que no se bloquea. Preferiblemente, la película es una película transparente, pero el uso de otros sustratos, tales como películas poliméricas opacas o mates, capas metálicas y/o capas de papel está dentro del alcance de la invención. La película recubierta es útil como película de etiqueta, película de empaquetamiento y/o película de soporte gráfico. La película de esta invención puede ser adecuada para su uso como película de superficie de impresión de etiqueta que puede ser adecuada para su uso como etiqueta adhesiva, tal como con etiquetado sensible a la presión o etiquetado con rollos de fusión en caliente. Por ejemplo, tras imprimir, aplicar adhesivo y aplicar la superficie de impresión de etiqueta a un recipiente u objeto, la etiqueta puede resistir una rigurosa agitación de superficie y exposiciones ambientales tales como pasteurización e inmersión en baño de agua sin afectar de manera adversa a la impresión, adhesión o transparencia. Además, los adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión y adhesivos sensibles a la presión retirables, deben permanecer bien anclados al recubrimiento de lado posterior de recepción de adhesivo en tales condiciones.

Por tanto, esta invención proporciona una película polimérica recubierta por los dos lados que tiene utilidad o bien como película de etiqueta o bien como película de empaquetamiento, y que tiene utilidad particular como película de etiqueta sensible a la presión transparente.

Realizaciones preferidas de esta invención pueden proporcionar una película que es una película de superficie de impresión de etiqueta transparente que tiene un rendimiento mejorado, estética y propiedades ópticas en comparación con películas de superficie de impresión de etiqueta transparentes de la técnica anterior. Aunque se diseñan realizaciones preferidas para los requisitos rigurosos de las etiquetas transparentes, los recubrimientos de lado posterior usados en la invención reivindicada pueden adaptarse fácilmente para su uso con películas poliméricas blancas mate, opacas o con cavidades para proporcionar realizaciones recubiertas por los dos lados, que no se bloquean, de tales películas no transparentes. Tal versatilidad puede facilitar un uso de material mejorado y eficiencias de producción durante la conversión y fabricación reduciendo la cantidad de inventario, limpieza y remplazos de componentes necesarios entre cambios de productos.

La película polimérica reivindicada puede ser una película de etiqueta que tiene un recubrimiento de recepción de adhesivo y que permanece transparente y no puede volverse borrosa, enturbiarse o degradarse de otro modo visual o funcionalmente, cuando se expone a agua caliente. Además, cuando la superficie de impresión de etiqueta se retira o vuelve a colocarse sobre un revestimiento desprendible u otra superficie, tal como un producto o recipiente de producto, el pegamento o adhesivo tenderá a permanecer adherido a la superficie de impresión de etiqueta y no a otra superficie. Además, pueden exponerse rollos de la superficie de impresión de etiqueta a un amplio intervalo de temperaturas, incluyendo temperaturas superiores a 40°C, sin bloqueo destructivo.

Breve descripción de dibujos

La figura 1 proporciona una ilustración gráfica en un conjunto de experimentos basándose en los componentes y condiciones expuestos en los mismos, sobre cómo un adhesivo resistente a la pasteurización puede adherirse a diversas realizaciones de recubrimientos de lado posterior.

La figura 2 proporciona una ilustración gráfica de otro conjunto de experimentos basándose en los componentes y

condiciones expuestos en los mismos, sobre cómo diversas realizaciones de recubrimientos de lado posterior pueden afectar al bloqueo a la superficie que puede imprimirse de una película polimérica recubierta por los dos lados, tras el condicionamiento ambiental.

5 La figura 3 ilustra cómo la exposición a agua caliente o presión alta puede afectar a la transparencia de diversas realizaciones de película recubierta.

Descripción detallada de la invención

Las presentes películas poliméricas recubiertas reivindicadas, que pueden ser opcionalmente películas de etiqueta, y más particularmente pueden ser películas de superficie de impresión de etiqueta sensibles a la presión, comprenden:

10 a) un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado; y
b) un recubrimiento de lado posterior sobre el segundo lado del sustrato, comprendiendo el recubrimiento de lado posterior:

15 1) un ionómero que comprende desde el 50% en peso hasta el 98% en peso de uno o más monómeros libres de carbonilo seleccionados de un grupo que consiste en estireno, isómeros de metilestireno, isómeros de estireno halogenado, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isómeros de etileno, propileno y butileno; y desde el 50% en peso hasta el 2% en peso de uno o más de un grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico y ácido itacónico; y

20 2) partículas de un mineral coloidal resistente al agua, en las que un mineral resistente al agua es uno que, después de haberse aplicado como componente de una composición de recubrimiento a un sustrato y haberse secado, no volverá a ionizarse fácilmente en presencia de agua, en las que una mayoría en peso de las partículas tienen un diámetro medio tridimensional no mayor de 0,1 micrómetros (0,1 micras), y en las que una mayoría en peso de las partículas no tienen un diámetro medio en ninguna dimensión de un sistema de coordenadas cartesianas x-y-z de menos de 0,0005 micrómetros (0,0005 micras), en las que la forma general de cada una de las partículas es esférica o cúbica, y en las que las partículas comprenden desde el 25% en peso hasta el 55% en peso del recubrimiento de lado posterior cuando se secan; y

25 c) un recubrimiento de lado frontal sobre el primer lado del sustrato, en las que el recubrimiento de lado frontal puede imprimirse.

30 En el presente documento puede mencionarse que los sustratos incluyen dos lados o superficies, uno a cada lado del sustrato de película. Una superficie del sustrato puede denominarse normalmente lado superior, lado frontal o lado de impresión del sustrato y es el lado que normalmente es opuesto al lado del sustrato que es adyacente al artículo cuando se usa el sustrato como etiqueta u opuesto a un lado del sustrato que es adyacente a un producto cuando se usa el sustrato como sustrato de empaquetamiento. La otra superficie del sustrato puede denominarse normalmente lado posterior o lado de recepción de adhesivo del sustrato y es normalmente el lado del sustrato que es adyacente al artículo, producto, o el lado del sustrato que recibe el adhesivo de etiquetado cuando se usa el sustrato para formar una etiqueta.

35 El término "sustrato polimérico" o "sustrato" tal como se usa en el presente documento puede definirse de manera amplia para incluir cualquier material polímero o termoplástico que comprende uno o más monómeros como componente del mismo, preferiblemente estructuras de película polimérica orientada. El sustrato polimérico puede ser películas monocapa o multicapa, incluyendo películas multicapa orientadas, coextruidas y laminadas, y puede ser preferiblemente películas biaxialmente orientadas. El sustrato polimérico también puede comprender otros materiales no termoplásticos o no poliméricos, tales como papel, cartulina y/o sustratos metálicos o no metálicos, y/o pueden laminarse a tales materiales no termoplásticos, tales como papel, sustratos metálicos o no metálicos. El sustrato polimérico incluye la parte polimérica más cualquier componente no termoplástico que constituye la composición estructural del sustrato. El sustrato polimérico puede incluir cualquier película transparente, mate, con cavidades u opaca. Muchas realizaciones preferidas pueden comprender una película transparente sustancialmente sin superficies mate.

40 En algunas realizaciones el sustrato polimérico preferido es una película de poliolefina y más preferiblemente una película basada en poliolefina biaxialmente orientada, multicapa o monocapa, que comprende homo, co o terpolímeros de polipropileno, polietileno y/o polibutileno. También pueden estar presentes otros sustratos o capas termoplásticos dentro de tales realizaciones de película, tales como poliésteres. Sin embargo, en otras realizaciones, el sustrato polimérico puede incluir sustancialmente cualquier material termoplástico que forme una película delgada que puede emplearse para empaquetamiento, etiquetado o decoración. Otros materiales adecuados a modo de ejemplo pueden incluir nailon, poli(tereftalato de etileno), poli(ácido láctico) y policarbonato. Los sustratos contemplados también incluyen productos coextruidos de los materiales anteriores, laminados de dos o más cualesquiera de estos materiales o combinaciones de cualquiera de los materiales extruidos como una única película de base. Los homopolímeros de poliolefina y copolímeros de propileno y etileno pueden ser los más útiles en muchas aplicaciones de etiquetado. Un sustrato polimérico particularmente preferido que es adecuado como

superficie de impresión para etiquetado es una película a base de polipropileno que contiene al menos el 80% en peso de polipropileno isotáctico en al menos una capa primaria o de núcleo. Los materiales comercialmente disponibles a modo de ejemplo incluyen Exxon 4252 y FINA 3371.

5 El sustrato polimérico puede coextruirse con al menos una capa de piel o puede laminarse a al menos otra película. Normalmente, cuando la película se coextruye el grosor de una capa de piel puede oscilar entre aproximadamente el 2% y aproximadamente el 18% del grosor de película total. Se contemplan películas multicapa que tienen tres o más capas, por ejemplo cinco capas y algunas veces incluso siete capas. Las películas de cinco capas pueden incluir una capa de núcleo, dos capas de piel y una capa intermedia entre la capa de núcleo y cada capa de piel, tal como se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 5.209.854 y 5.397.635. Las capas de piel pueden incluir un copolímero (es decir, un polímero que comprende dos o más monómeros diferentes) de propileno y otra olefina tal como etileno y/o 1-buteno.

10 Otro sustrato preferido a modo de ejemplo es una película de polipropileno multicapa que comprende al menos uno de polietileno, polipropileno, copolímero de propileno y etileno, copolímero de etileno y 1-buteno, terpolímeros de cualquiera de los anteriores y polímeros modificados con anhídrido maleico. Otro sustrato útil comprende polipropileno combinado con una proporción minoritaria de al menos uno de polietileno, copolímeros de etileno y una alfa-olefina, copolímeros de propileno y una alfa-olefina, terpolímeros de olefinas y polímeros modificados con anhídrido maleico. Las películas basadas en polipropileno multicapa, blancas opacas, con cavidades, también pueden ser un sustrato útil. Tales películas se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 4.758.462, 4.965.123 y 5.209.884.

15 El sustrato polimérico también puede tratarse y/o metalizarse al menos en un lado. Muchas realizaciones de película polimérica de polipropileno preferidas pueden tratarse en ambos lados para mejorar la adherencia del recubrimiento de lado de impresión y el adhesivo a la superficie de recepción de adhesivo. El tratamiento puede comprender normalmente tratamiento corona, con plasma o con llama. En algunas realizaciones, el tratamiento también puede comprender aplicar una capa de imprimación a una superficie de la película polimérica para mejorar la adhesión de recubrimiento. Tales tratamientos pueden facilitar la humectación uniforme de los recubrimientos y/o aumentar la energía de superficie para mejorar el anclaje de recubrimiento al sustrato. El tratamiento de superficie puede aplicarse normalmente tras la orientación, "en línea" en los equipos de recubrimiento, aunque normalmente pueden aplicarse capas de imprimación usando equipos de recubrimiento. Algunas realizaciones pueden presentar capas de piel que no requieren tratamiento de superficie para una adherencia de recubrimiento, tinta o adhesivo aceptable, tales como capas que comprenden copolímeros de etileno y/u homopolímeros de polietileno, por ejemplo polietileno de densidad media o alta. La metalización puede realizarse mediante deposición a vacío de aluminio u otros metales. También puede aplicarse un recubrimiento de cara de impresión y tinta de impresión a la superficie metalizada o tratada.

20 Las películas empleadas pueden estar uniaxialmente orientadas, o biaxialmente orientadas de manera simultánea o secuencial. Un intervalo típico de orientación es de desde 4 hasta 10 veces en la dirección de la máquina y desde 7 hasta 12 veces en la dirección transversal. El grosor de película orientada puede oscilar normalmente entre aproximadamente 10 micrómetros (10 micras) y aproximadamente 100 micrómetros (100 micras).

25 Las características más ventajosas de esta invención pueden resultar más evidentes y pueden tener mayor aplicabilidad con sustratos poliméricos que son sustancialmente transparentes. Tales sustratos pueden tener normalmente índices de turbidez de menos del 5%, más preferiblemente de menos del 3%, y lo más preferiblemente de menos del 2%. La turbidez puede medirse con un instrumento Haze-gard Plus™ fabricado por Byk-Gardner USA, Columbia, MD, de manera compatible con las directrices de la norma ASTM D 1003.

Recubrimiento de lado frontal (que puede imprimirse)

30 El lado frontal del sustrato polimérico según la presente invención incluye un recubrimiento que puede imprimirse. No se necesita que el recubrimiento esté realmente impreso. Sólo es necesario que la superficie de lado frontal del sustrato polimérico soporte un recubrimiento que tiene una energía de superficie suficiente como para que, si se desea, la superficie que puede imprimirse debe proporcionar adherencia y aspecto aceptables para una tinta de impresión. Para fines de referencia, la superficie de lado frontal del sustrato polimérico puede denominarse en el presente documento "primer lado" o "lado de impresión", aunque ese lado puede no estar realmente impreso. Un recubrimiento "que puede imprimirse" puede definirse como cualquier recubrimiento para el que puede usarse un método de impresión para aplicar tinta de impresión sobre tal recubrimiento, tras secarse o curarse el recubrimiento, tal como mediante impresión por serigrafía, tipografía, impresión de tipo offset, flexografía, grabado, láser o chorro de tinta. Las tintas de impresión pueden incluir tintas de uno y dos componentes, tintas curadas de manera oxidativa, y tintas curadas por radiación, tintas disueltas a base de agua o de disolvente, tintas dispersadas a base de agua o de disolvente, y sistemas de tinta al 100%. Puede considerarse que tal superficie puede imprimirse si pasa pruebas relacionadas con cada uno de (i) adhesión de tinta y (ii) calidad de aplicación de tinta.

35 Con respecto a la prueba de adhesión de tinta, puede considerarse que la superficie recubierta puede imprimirse si tres tracciones repetidas de cinta adhesiva de prueba aplicada al lado frontal recubierto del sustrato polimérico (Scotch® 810 fabricada por 3M, St. Paul, MN, o equivalente) no retira más del 50% de la tinta o el metal, tras

secarse, curarse y/o acondicionarse completamente la tinta o el metal para el uso previsto. La superficie que puede imprimirse, según esta invención, comprende el recubrimiento de lado frontal y cualquier combinación de tratamiento de superficie o capa de imprimación aplicado al sustrato polimérico o recubrimiento (antes y/o después del recubrimiento) conocido en la técnica. Por ejemplo, es una práctica habitual para impresoras de etiqueta someter a tratamiento de corona una superficie recubierta antes de aplicar tinta, para potenciar la impregnación y adherencia de tinta.

Con respecto a la prueba para evaluar la capacidad de impresión en cuanto a calidad de aplicación de tinta, se conocen muchas pruebas en la técnica que implican imprimir placas de prueba en una prensa dada. Sin embargo, resulta conveniente tener pruebas a escala de laboratorio para fines de examen rápido. Definir criterios a escala de laboratorio para todos los tipos de tinta se encuentra más allá del alcance de esta divulgación. Sin embargo, puede realizarse una prueba fiable usando tintas de serigrafía de UV y de flexografía de UV. En particular, puede resultar útil determinar el porcentaje de transmitancia de luz a través de diversas muestras tras la aplicación de tinta, según se mide con un instrumento BYK-Gardner Haze-gard Plus (obtenido de Byk-Gardner USA en Columbia, MD) para definir la "capacidad de impresión". La transmitancia de luz variará con respecto a la impregnación o deposición de tinta. Para tintas de serigrafía de UV puede usarse una pantalla 355.34.PW (suministrada por Nor-Cote International, Inc., Crawfordsville, IN) y una rasqueta para aplicar manualmente una tinta de serigrafía negra opaca de Nor-Cote a un parche de 7,62 cm por 7,62 cm (3 pulgadas por 3 pulgadas) sobre la superficie recubierta de una superficie de película objetivo, tal como Label-Lyte[®] 196 LL B2, que tiene una transmitancia de luz de más del 94% antes de la impresión. Para fines de esta invención, se considera que una superficie "podía imprimirse" si la transmitancia de luz en la zona con tinta aplicada es de menos del 10% y si la adhesión de tinta es satisfactoria. Algunas tintas se desimpregnarán o motearán cuando se aplican a superficies no deseadas. Cuando se produce desimpregnación intensa se obtendrán valores de transmitancia de luz superiores. Tanto la pantalla de prueba y como la tinta de serigrafía negra pueden obtenerse de Nor-Cote International, Inc. Para tinta de flexografía de UV, se usó una prensa de prueba de tipo offset "Little Joe" (modelo HD98) con una mantilla litográfica comprimible HD8100 de Little Joe Industries, Belle Mead, NJ, para aplicar tinta cian UFG 50080 de procedimiento Flexo-Cure Gemini de Akzo Nobel Ink AB, Trelleborg, Suecia. En esta prueba de impresión, se transfirió tinta desde una placa de acero de Precision Gage & Tool Co. (Dayton, OH) al sustrato de prueba. Antes de la transferencia de tinta, se cubrió la placa de acero con una capa de tinta que tenía 0,4 mil de grosor en la zona de transferencia. La transferencia crea un bloque impreso de 7,62 cm por 17,78 cm (3 pulgadas por 7 pulgadas). Se consideró que una muestra "podía imprimirse" si el porcentaje de transmitancia de luz era de menos del 60% en la zona recubierta con la tinta azul y si el anclaje de tinta era satisfactorio tal como se comentó anteriormente en la prueba de cinta adhesiva. Se curaron tintas de serigrafía y flexografía haciendo pasar las muestras con tinta a través de una unidad Fusion UV de Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD a 50,8 cm/s (100 pies por minuto). Se requirió un mínimo de dos pases a través de la unidad de UV para lograr el nivel deseado de curado de tinta.

Los recubrimientos que pueden imprimirse preferidos para el primer lado del sustrato polimérico proporcionan un anclaje excelente para tintas, incluyendo tintas curables por radiación, tales como tintas curadas por radiación ultravioleta ("UV"), y muchos otros tipos de tintas tal como se comenta a continuación. Para proporcionar una superficie de impresión duradera, resistente a rayado o resistente al desgaste usual sobre la película, muchas realizaciones preferidas se recubren con un recubrimiento que ofrece tales propiedades, tales como recubrimientos reticulados o curados. Las realizaciones de recubrimiento preferidas también pueden resistir al ataque mediante alcohol isopropílico (IPA) y agua caliente. Se describen ejemplos de tales recubrimientos por McGee en la patente estadounidense n.º 6.893.722, Touhsaent en la patente estadounidense n.º 6.844.034, y Servante en la solicitud de patente estadounidense n.º 20050112334. En muchas realizaciones de etiqueta sensible a la presión preferidas, pueden preferirse especialmente los recubrimientos descritos por McGee en la patente estadounidense n.º 6.893.722, ya que pueden proporcionar un lado frontal duradero, pasteurizable, que puede imprimirse para la película polimérica de la invención. Otros recubrimientos de lado frontal adecuados pueden incluir recubrimientos a base de compuesto acrílico y otros recubrimientos que pueden imprimirse a base de agua o de disolvente que son sustancialmente transparentes cuando están secos. Los recubrimientos de lado frontal pueden aplicarse mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como grabado directo, grabado inverso-directo, offset, pulverización o inmersión.

Recubrimiento de lado posterior (de recepción de adhesivo)

Las películas según la presente invención también incluyen un recubrimiento de lado posterior sobre un segundo lado del sustrato polimérico para servir como recubrimiento de recepción de adhesivo y para impedir el bloqueo con el recubrimiento de lado frontal que puede imprimirse y/o tintas. El recubrimiento de lado posterior transparente comprende al menos un componente de ionómero y un componente mineral coloidal. Opcionalmente, y con frecuencia preferiblemente, el recubrimiento de lado posterior también comprende un agente reticulante para reticular el componente de ionómero. El componente mineral coloidal incluye un material mineral que es resistente al agua cuando se seca.

Según recomendaciones de nomenclatura provisionales de la IUPAC, un ionómero es un polímero en el que una proporción pequeña pero significativa de las unidades constituyentes tienen grupos iónicos o ionizables o ambos. El ionómero usado en la invención reivindicada es un polímero que comprende desde el 50% en peso hasta el 98% en peso de uno o más monómeros libres de carbonilo del grupo que consiste en estireno, isómeros de metilestireno,

isómeros de estireno halogenado, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isómeros de etileno, propileno y butileno copolimerizados con desde el 50% en peso hasta el 2% en peso de uno o más del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico y ácido itacónico. Además de los componentes de copolímero, el ionómero también puede comprender otros polímeros o componentes en el mismo.

Algunas realizaciones preferidas pueden incluir un ionómero que comprende un copolímero que incluye desde aproximadamente el 65% en peso hasta aproximadamente el 95% en peso de al menos uno de etileno, propileno y butileno y desde aproximadamente el 35% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso de al menos un miembro del grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico. Michem[®]Prime 4983R, disponible de Michelman Inc., Cincinnati, OH, es un ejemplo de un ionómero adecuado y es una dispersión de polímero que comprende etileno-ácido acrílico en amoniacos acuoso. Las realizaciones preferidas para el recubrimiento de lado posterior secado pueden comprender desde aproximadamente el 30% en peso hasta aproximadamente el 80% en peso de ionómero cuando el recubrimiento de lado posterior se seca sobre el lado posterior del sustrato polimérico. Un intervalo más preferido puede ser desde aproximadamente el 40% en peso hasta aproximadamente el 70% en peso de ionómero en el recubrimiento de lado posterior secado.

En algunos recubrimientos de lado posterior de recepción de adhesivo preferidos, el recubrimiento incluye al menos un agente reticulante, preferiblemente un agente reticulante reactivo con carboxilo. Los agentes reticulantes reactivos con carboxilo a modo de ejemplo pueden incluir compuestos metálicos de coordinación, aziridina, aminometilol, aminometilol alquilado, isocianato, isocianato bloqueado, resina epoxídica, melamina-formaldehído, oxazolona y derivados de silano. El agente reticulante puede proporcionarse a un nivel que es suficiente para reticular desde aproximadamente el 5% hasta el 35% de los grupos ácidos presentes en el ionómero. Un intervalo más preferido puede ser reticular desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 30% de los grupos ácidos en el ionómero. Un intervalo todavía más preferido para el reticulante será una cantidad suficiente para reticular desde aproximadamente el 15% hasta aproximadamente el 25% de los grupos ácidos en el componente de ionómero. Los agentes reticulantes reactivos con carboxilo preferidos pueden incluir carbonato de amonio y circonio (AZCote[®] 5800M fabricado por Hopton Technologies, Inc., Rome, GA) y aziridina polifuncional (CX 100[™] fabricada por DSM NeoResins, Waalwijk, Países Bajos). En todavía otras realizaciones, el ionómero usado en el recubrimiento de lado posterior puede comprender un ionómero autorreticulante o composición de ionómero.

El recubrimiento de lado posterior también incluye un componente mineral coloidal. El componente mineral coloidal puede funcionar tras haberse aplicado el recubrimiento de lado posterior al segundo lado del sustrato polimérico y haberse secado sobre el mismo, para proporcionar un estrato de partículas minerales ancladas de tamaño coloidal al que puede unirse un adhesivo de etiquetado. El área de superficie relativamente alta y la alta energía de superficie de las partículas minerales pueden facilitar una fuerte unión entre el recubrimiento de lado posterior y el adhesivo u otra superficie o material al que puede aplicarse el recubrimiento de lado posterior. Sin embargo, las partículas coloidales relativamente pequeñas dispersan o reflejan muy poca luz, facilitando así una película recubierta relativamente transparente.

El componente mineral puede comprender preferiblemente una dispersión de partículas coloidal de al menos uno de sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, fluorosilicato de sodio y magnesio, hectorita de sodio sintética, bentonita blanca, montmorillonita, polifosfatos alcalinos, talco, sales de silicato alcalino, vidrio soluble (sales de potasio, litio y/o sodio, tales como silicato de sodio), sílice modificada en la superficie, alúmina modificada en la superficie, dióxido de titanio modificado en la superficie, carbonato de calcio modificado en la superficie, talco modificado en la superficie y mezclas de los mismos. Los polifosfatos alcalinos adecuados a modo de ejemplo pueden incluir al menos uno de pirofosfato de tetrasodio, hexametáfosfato de sodio, tripolifosfato de sodio, pirofosfato ácido de disodio, tetra-polifosfato de hexasodio y polifosfato de tetrapotasio, incluyendo mezclas de los mismos.

Para fines de esta invención, el término "coloidal" se refiere a una dispersión que comprende partículas minerales que tienen un diámetro medio de partícula dentro de un intervalo de desde 0,5 nanómetros (0,0005 micras) hasta 100 nanómetros (0,1 micras). Específicamente, una mayoría en peso de las partículas tienen un diámetro medio tridimensional no mayor de 0,1 micrómetros (0,1 micras), y en las que una mayoría en peso de las partículas no tienen un diámetro medio en ninguna dimensión de un sistema de coordenadas cartesianas x-y-z de menos de 0,0005 micrómetros (0,0005 micras). Las partículas tienen una forma general que es esférica o cúbica. Por tanto, el término "diámetro medio" puede describir eficazmente la partícula en cuanto a un diámetro. Sin embargo, con frecuencia las industrias de materiales particulados tienden a seguir usando el término "diámetro medio" para describir las partículas que tienen relaciones de aspecto relativamente grandes. Determinar el diámetro medio de una partícula que tiene relaciones de aspecto relativamente grandes puede llegar a ser difícil, particularmente cuando las partículas pueden presentar una forma altamente irregular. Para fines en el presente documento, para facilitar una comprensión más definida de tamaños de partícula descritos, el tamaño de partículas coloidales se describe en cuanto a diámetros medios en tres dimensiones de un sistema de coordenadas cartesianas x-y-z.

Con respecto a la característica de tamaño, las partículas minerales coloidales que son adecuadas para su uso con el recubrimiento de lado posterior de esta invención incluyen aquellas partículas en las que una mayoría en peso de las partículas coloidales individuales tienen un diámetro medio global (tridimensional) no mayor de 100 nanómetros

("nm") (0,1 micras), preferiblemente no mayor de aproximadamente 50 nm (0,05 micras) y más preferiblemente no mayor de aproximadamente 25 nm (0,025 micras). También se da el caso de que una mayoría en peso de tales partículas coloidales no tienen un diámetro medio en ninguna dimensión de menos de 0,5 nm (0,0005 micras).

5 En algunas realizaciones, el recubrimiento de lado posterior puede comprender una mezcla de geometrías de partículas coloidales. Se prefiere que una mayoría en peso de tales partículas coloidales no tengan un diámetro medio en ninguna dimensión de menos de aproximadamente 1,0 nm (0,001 micras).

10 Diversos materiales particulados minerales que pueden ser adecuados como aditivo con estructuras de película polimérica y formulaciones de recubrimiento pueden presentar de manera natural una energía de superficie que oscila entre relativamente alta y relativamente baja. Algunos de los minerales que tienen una energía natural relativamente inferior pueden tratarse para aumentar la energía de superficie, si se desea, y hacer que el mineral sea más higroscópico. Otros de los minerales que tienen una energía de superficie natural relativamente superior pueden tratarse, si se desea, para reducir la energía de superficie y hacer que el mineral sea más hidrófobo.

15 La invención reivindicada requiere el uso de partículas de un mineral coloidal resistente al agua. Usando componentes minerales coloidales que están en la parte resistente al agua del espectro de resistencia al agua, las etiquetas pueden demostrar una unión prolongada y adherencia a recipiente cuando se exponen a entornos húmedos y/o mojados, por ejemplo, inmersión en hielera y pasteurización con vapor.

20 Los minerales coloidales para su uso en la invención reivindicada son aquellos minerales coloidales que tienden a ser esencialmente resistentes al agua o insolubles en agua, tras secarse el medio de dispersión. Un mineral resistente al agua es uno que, después de haberse aplicado como componente de una composición de recubrimiento a un sustrato y haberse secado, no volverá a ionizarse fácilmente en presencia de agua.

25 Con respecto a minerales coloidales que tienden a ser esencialmente resistentes al agua, algunos materiales preferidos pueden incluir, por ejemplo, sílice coloidal estabilizada con amoníaco (Ludox[®] AS30 y Ludox[®] AS40, fabricados por Grace Davison, Columbia, MD), que tiene partículas nominalmente esféricas que tienen un tamaño medio de aproximadamente 0,022 micras (22 nanómetros); y carbonato de calcio precipitado (Multifex-MM, fabricado por Specialty Minerals, Inc., Betlehem, PA), que tiene partículas romboédricas con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 75 nanómetros (0,075 micras). Se tiende a preferir tamaños de partícula menores para mantener una transparencia mejorada en el recubrimiento secado, pero partículas ligeramente mayores pueden ayudar a mitigar el bloqueo y pueden proporcionar superficies particuladas más grandes para unirse con el adhesivo. Pueden usarse ventajosamente combinaciones de materiales coloidales de diversos tamaños (pero dentro del intervalo de tamaño de 100 nm (0,1 micras) a 0,5 nm (0,0005 micras) que equilibran estas propiedades para ajustar a medida el recubrimiento al uso o la aplicación deseados.

35 La invención reivindicada sólo usa minerales coloidales resistentes al agua en el recubrimiento de recepción de adhesivo. Hay entre el 25% en peso y el 55% en peso de material coloidal inorgánico en el recubrimiento secado. Para proporcionar resistencia al bloqueo adecuada entre el recubrimiento de lado posterior y el recubrimiento de lado frontal que puede imprimirse, puede resultar ventajoso en algunas realizaciones preferidas mantener una razón en % en peso de ionómero con respecto a componente mineral coloidal de >1,0 (aproximadamente el mismo o más % en peso de ionómero que el % en peso de mineral).

40 Opcionalmente pueden incluirse agentes de insolubilización en el recubrimiento de lado posterior. Algunos agentes de insolubilización preferidos pueden incluir dispersiones poliméricas aniónicas acuosas que contienen grupos funcionales amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo. En la técnica se conocen varios polímeros de este tipo: las patentes estadounidenses n.ºs 6.730.733, 6.610.784 y 6.555.625 concedidas a Overbeek, *et al.*; la patente estadounidense n.º 6.362.273 concedida a Martin *et al.*; la patente europea n.º 0341886 concedida a Overbeek; y la patente europea n.º 0630388 concedida a Satgurunathan. Otros agentes de insolubilización preferidos incluyen NeoCryl[™] XK-90 y NeoCryl[™] XK-176, fabricados por DSM NeoResins.

45 Con respecto a esto, dado que el insolubilizante puede mejorar en algunos casos el anclaje de adhesivo, el insolubilizante puede usarse en combinaciones que contienen minerales coloidales tales como Ludox[®] AS40 (Grace Davidson, Columbia, MD), que tienden a ser resistentes al agua tras secarse sin requerir la presencia de un insolubilizante. En tal caso, el límite inferior de la razón de insolubilizante con respecto a mineral recomendada puede aproximarse a cero, por ejemplo, muy poco insolubilizante. El límite superior para esta razón puede ser de 2,5 ó 2,25 ó 2. Los insolubilizantes dados a conocer en esta invención pueden tender a aumentar el bloqueo entre la formulación de recubrimiento de lado posterior y algunos recubrimientos de lado frontal si está presente demasiado insolubilizante.

55 En la invención reivindicada, cuando el recubrimiento de lado posterior incluye combinaciones de ionómeros con minerales coloidales resistentes al agua, el contenido en ionómero preferido es próximo al 53%, lo cual es próximo al centro de los intervalos preferidos expresados para el ionómero.

El grosor o los pesos de recubrimiento se determinan mediante varios factores, incluyendo el uso objetivo de la película, viscosidad de recubrimiento, humectabilidad de película y método de aplicación. Factores económicos pueden influir sobre los límites superiores del grosor de recubrimiento de lado posterior. Una consideración

importante con respecto a la aplicación del recubrimiento de lado posterior es la necesidad en muchas realizaciones de cobertura de superficie completa sobre la superficie de lado posterior del sustrato polimérico. En muchas realizaciones, los pesos de aplicación preferidos para el recubrimiento de lado posterior de recepción de adhesivo oscilan entre aproximadamente 0,1 g/m² y 1,0 g/m² y con frecuencia más preferiblemente dentro de un intervalo de desde aproximadamente 0,3 g/m² hasta 0,8 g/m².

Componentes opcionales del recubrimiento de lado posterior

Los recubrimientos de lado posterior de recepción de adhesivo descritos en el presente documento también pueden incluir uno o más componentes adicionales, tales como adyuvantes que facilitan el procedimiento de recubrimiento, dispersión de cera no iónica, dispersión de cera aniónica, aditivo de deslizamiento no iónico, aditivo de deslizamiento aniónico, éster de colofonia, o identificadores de seguridad. El uso de tales aditivos, algunos de los cuales se comentan adicionalmente a continuación, pueden conocerlos los expertos en la técnica.

Los adyuvantes que facilitan el procedimiento de recubrimiento incluyen materiales que pueden ayudar al procedimiento de recubrimiento, tales como desespumantes, agentes humectantes y lubricantes. Por ejemplo, la composición de recubrimiento, cuando se aplica a la capa de sustrato, puede no "impregnarse" uniformemente, especialmente cuando tales materiales se aplican en peso ligero o como capas delgadas. Como resultado, la mezcla de recubrimiento líquida sin curar puede retraerse para formar gotitas debido a fuerzas de tensión interfacial y superficial, de manera que la capa recubierta secada puede contener una red de zonas sin recubrir. Dado que algunos recubrimientos de cara de impresión pueden tender a bloquearse fuertemente a superficies de plástico tratadas, las formulaciones de recubrimiento para la capa de recepción de adhesivo deben estar preferiblemente libres de huecos sin recubrir o de lo contrario puede observarse bloqueo puntual. Añadir una pequeña cantidad, tal como por ejemplo, aproximadamente del 0,1% en peso al 0,2% en peso de la formulación de recubrimiento húmeda, de tensioactivo tal como Genapol UD 050 (Clariant Corporation, Charlotte, NC) o Tergitol 15-S-9 (Union Carbide, Danbury, CT) puede prevenir problemas de humectación sobre una superficie de plástico tratada.

Además, algunas veces la aplicación a alta velocidad de algunas formulaciones de recubrimiento puede generar espuma. Un desespumante puede ayudar a controlar o inhibir tal aparición. Algunas veces pueden preferirse aditivos desespumantes volátiles con respecto a desespumantes no volátiles y adyuvantes de humectación de tipo tensioactivo. El monohexil éter de etilenglicol (comercialmente disponible como Hexyl Cellosolve® de Union Carbide) puede ayudar a la impregnación del recubrimiento sobre el sustrato de plástico y ayudar a controlar la espuma. Otros alcoholes y éteres de glicol tales como Dowanol® PM fabricado por Dow Chemical Company también pueden ser adecuados. Normalmente la formulación de recubrimiento húmeda puede comprender desde el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso de tales aditivos de procesamiento.

Las emulsiones de cera no iónicas o aniónicas también pueden mejorar la resistencia al bloqueo y/o reducir el coeficiente de fricción. Por ejemplo, una emulsión de Michem® Lube 215, producido por Michelman, Inc., puede ser compatible con las formulaciones de recubrimiento o bien de lado posterior o bien de lado frontal de esta invención, si se necesita. Sin embargo, normalmente no se necesitan tales materiales.

Los aditivos de deslizamiento también pueden ayudar ocasionalmente al procesamiento. Los aditivos de deslizamiento adecuados pueden incluir cera o materiales particulados sintéticos, tales como esferas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) Epostar® de Nippon Shokubai que tienen aproximadamente de 1000 nm a 6000 nm (de 1 a 6 micras) de diámetro, dispersadas en agua o alcohol, y que contienen una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico o aniónico para ayudar a la dispersión. Además, algunas formulaciones de recubrimiento pueden beneficiarse de la adición de polimonoalquilsiloxanos dispersados no fundibles, que tienen un tamaño medio de partícula global de desde aproximadamente 5,0 nm (0,5 micras) hasta aproximadamente 2000 nm (20 micras), con una estructura tridimensional de uniones de siloxano. Tales materiales están comercialmente disponibles de Toshiba Silicone Co., Ltd. y se comercializan con el nombre comercial Tospearl®. La inclusión de tales materiales particulados, si se necesita, a un nivel de menos de aproximadamente el 1% en peso, puede ayudar a no presentar bloqueo, sin comprometer de manera indeseable la transparencia y los efectos ópticos. Otros materiales particulados, tales como arcillas submicrométricas que tienen un tamaño medio de partícula de entre aproximadamente 200 nm (0,2 micras) y 1000 nm (1,0 micra) (por ejemplo, arcillas de caolinita tales como Lithospere® 7015 HS y 7005 CS de Huber Engineering Minerals) también pueden conferir propiedades antibloqueo adicionales a la película si se necesita, siempre que la concentración y/o el tamaño de tales materiales particulados no interfieran de manera no deseada con la transparencia o los efectos ópticos de la película (por ejemplo, con realizaciones mate u opacas). Sin embargo, muchas realizaciones preferidas, particularmente realizaciones transparentes, pueden no incluir ningún material particulado antibloqueo.

Pueden incluirse ésteres de colofonia en la formulación de recubrimiento de lado posterior para mejorar la nivelación y el flujo de la disolución de recubrimiento, y potenciar el anclaje de adhesivo al recubrimiento en condiciones empapadas o húmedas. Los aditivos a modo de ejemplo incluyen Resinall S07, fabricado por Resinall Corporation, de Severn, NC, y puede incorporarse en la formulación de recubrimiento a niveles de hasta el 10% en peso, pero más preferiblemente a niveles de menos de aproximadamente el 5% en peso. Este material puede disolverse preferiblemente en una disolución de agua que contiene amoníaco. Alternativamente, puede adquirirse Resinall 80715, que es una disolución amoniacal al 15% de Resinall 807.

Según algunas realizaciones preferidas, puede prepararse una etiqueta funcional a partir de la película recubierta por los dos lados según esta invención (una superficie de impresión de etiqueta), aplicando un adhesivo al lado de recepción de adhesivo recubierto de la película. La superficie de impresión de etiqueta según esta invención puede recubrirse con un adhesivo sensible a la presión o puede transferirse un adhesivo sensible a la presión a la superficie de recepción de adhesivo recubierta a partir de un revestimiento desprendible combinado. Alternativamente, una lámina o película de desprendimiento que consiste en un agente de desprendimiento puede cubrir una capa de adhesivo sensible a la presión de este tipo cuando se aplica la capa de adhesivo a la superficie de impresión de etiqueta.

En algunas circunstancias puede resultar ventajoso aplicar una capa de imprimación a uno o ambos lados del sustrato antes de aplicar el recubrimiento que puede imprimirse y/o el recubrimiento de lado posterior de recepción de adhesivo. Generalmente, cualquier capa de imprimación usada con frecuencia en la técnica puede usarse e incluirse en películas según esta invención, siempre que la capa de imprimación elegida se una de manera adecuada al sustrato polimérico y a la formulación de recubrimiento cuando se expone a condiciones de uso previsto, tales como agua caliente. Las capas de imprimación a modo de ejemplo pueden incluir resinas epoxídicas a base de agua preparadas y aplicadas según Steiner, *et al.* en la patente estadounidense n.º 4.214.039 y polímeros amino-funcionales catiónicos descritos por McGee en la patente estadounidense n.º 6.596.379. Otros ejemplos específicos pueden incluir compuestos acrílicos amino-funcionales tales como NeoCryl™ XK-90 o uretanos a base de agua tales como NeoRez R-600, fabricado por DSM NeoResins (Waalwijk, Países bajos). Sin embargo, las realizaciones preferidas no requieren una capa de imprimación en ninguna superficie del sustrato polimérico. Generalmente, la inclusión de capas de imprimación en la estructura puede añadir coste de manera innecesaria y aumentar la complejidad de producto. Si se usan, las capas de imprimación deben ser relativamente delgadas, con niveles de aplicación que proporcionen entre aproximadamente 0,05 g/m² y 1,0 g/m² de capa de imprimación secada. Un intervalo más preferido para capas de imprimación puede ser de entre 0,1 g/m² y 0,5 g/m².

Los métodos para preparar las composiciones de película descritas en el presente documento pueden incluir las etapas de extruir, laminar o producir o preparar de otro modo un sustrato polimérico, aplicar el recubrimiento de lado posterior descrito a un lado del sustrato, aplicar el recubrimiento de lado frontal a otro lado del sustrato, aplicar una capa de imprimación a cualquiera o ambas superficies del sustrato, aplicar un adhesivo al recubrimiento de lado posterior, aplicar un revestimiento que soporta un adhesivo al recubrimiento de lado posterior, enrollar la película recubierta en el lado posterior para dar rollos, preparar las películas para su uso como superficies de impresión de etiqueta, y preparar etiquetas a partir de los sustratos recubiertos en el lado posterior que puede imprimirse. Los métodos también pueden incluir una o más de las etapas de i) imprimir el primer lado del sustrato polimérico, ii) imprimir el segundo lado del sustrato polimérico, tal como mediante impresión negativa, iii) imprimir en una superficie exterior del recubrimiento de lado frontal secado, y iv) imprimir en una superficie exterior del recubrimiento de lado posterior secado, tal como mediante impresión negativa. No se necesita imprimir realmente el recubrimiento de lado frontal, en vez de eso sólo se requiere que el lado frontal pueda imprimirse, tal como se describió anteriormente en más detalle. Las películas pueden prepararse para dar pilas de etiquetas o rollos de etiquetas, o bien con o bien sin un adhesivo y revestimiento. Pueden producirse artículos, tales como recipientes, paquetes, presentaciones gráficas u otros medios, que soportan una etiqueta tal como se describe en el presente documento o una película polimérica recubierta según esta invención.

40 MÉTODOS DE PRUEBA PARA LOS EJEMPLOS

Prueba de bloqueo de una hora

Esta prueba implica hacer coincidir diversas combinaciones de superficies recubiertas que pueden imprimirse (por ejemplo, lados superiores o primeros lados) con superficies de recepción de adhesivo recubiertas (por ejemplo, lados posteriores o segundos lados). Se colocan muestras de prueba de 150 mm (seis pulgadas) de longitud por 100 mm (dos pulgadas) de anchura entre un par de placas de metal con caras de cromo de 50 mm por 100 mm (2 pulgadas por 4 pulgadas) (50 mm por 100 mm) que tienen ~6 mm (0,25 pulgadas) de grosor. Partes de muestra que se extienden más allá de las placas proporcionan espacio para identificación de muestras. Cada muestra (que comprende dos trozos de película con una superficie que puede imprimirse o de lado superior orientada hacia una superficie de recepción de adhesivo o de lado posterior) tiene chapa de aluminio recocido (25,4 µm (0,001 pulgadas de grosor)) por encima y por debajo de la misma. La chapa impide que pares de muestras de prueba se peguen entre sí. Si las superficies exteriores de un par de prueba tienen recubrimientos que comprenden ionómero, tal como es el caso la capa de recepción de adhesivo según esta invención, se coloca un trozo de una película polimérica 70 SPW (fabricada por ExxonMobil Films) entre el par de prueba y la chapa (superficie tratada hacia la chapa) para impedir que el ionómero se bloquee a la chapa. Puede colocarse una pila que contiene hasta 48 pares de muestras de prueba (intercalados con chapa de aluminio y 70 SPW) entre las placas de metal.

Las placas que contienen la pila de muestras de prueba se colocan en una prensa de Carver, modelo C (Carver, Inc., Wabash, IN) equipada con pletinas de temperatura controlada. Las pruebas se realizan normalmente a la temperatura caliente de o bien 60°C o bien 52°C. Cuando las placas se han centrado en las pletinas de la prensa, se aplica fuerza para producir 2722 ± 90,7 kg (6000 ± 200 lb) de fuerza entre las pletinas. Dado que el área de superficie de las muestras es de 8 in² (~52 cm²), la presión eficaz sobre las muestras es de aproximadamente 52 ± 1,76 kg/cm² (750 ± 25 psi (52 ± 1,76 kg/cm²)). Esta presión se mantiene constante durante una hora. Tras el tiempo

recomendado, se alivia la presión y se retiran las muestras calientes (usando equipos de protección apropiados) y se separan pelando cuidadosamente la chapa de cada par de prueba. La película de deslizamiento (por ejemplo, 70 SPW), si se usa, no se retira del par de prueba. Normalmente las muestras se enfrían rápidamente tras la separación a partir de la chapa.

- 5 Entonces puede montarse cada par de prueba en las mordazas de un dispositivo de ensayo de tracción Sintech (fabricado por Instron, Norwood, MA), que se establece para una velocidad de cruceta de 12,7 cm/min (5 in/min) para pelar las capas adyacentes de cada muestra separada y determinar efectos de bloqueo, si los hay. Durante el pelado, el operario debe mantener la muestra a aproximadamente 90° con respecto a la dirección de pelado. Para cada prueba, la cruceta se desplaza dos pulgadas, pero para evitar efectos de borde, el software sólo basa sus
10 cálculos en datos recopilados para distancias de separación de entre 6,3 mm (0,25 pulgadas) y 48,3 mm (1,9 pulgadas) desde el borde de ataque. Además de la fuerza de pelado media (bloqueo), el software también calcula la fuerza media para los picos (P) y valles (V). Además de tener una baja fuerza de bloqueo, también es deseable que la diferencia entre los picos y valles (P-V) sea pequeña. Rollos recubiertos por los dos lados que tienen valores de P-V grandes pueden desenrollarse o despelarse de manera más bien errática a lo largo de la
15 banda, tendiendo por tanto a crear mucho ruido y distorsión vibratoria. Por tanto, esta prueba proporciona un medio relativamente rápido y directo de observar el bloqueo en condiciones recomendadas.

Prueba de bloqueo en rollo

- Esta prueba, aunque cualitativa, evalúa rollos que se han recubierto en ambos lados. Se prepararon muestras recubiertas por los dos lados recubriendo una película de 152,4 cm (6 pulgadas de anchura) con una recubridora de laboratorio Talboys™ (Talboys Engineering, Emerson, NJ). Para evitar el tratamiento de lado posterior durante el
20 tratamiento de lado superior, se somete el lado superior de la banda de polímero de muestra a tratamiento de corona durante el primer pase a través de la recubridora para hacer que no pueda imprimirse, sin un recubrimiento de lado superior que puede imprimirse. En el segundo pase a través de la recubridora, se usa un cilindro de grabado 130-Quad con una línea de contacto sumergida para aplicar recubrimientos al lado de recepción de adhesivo de la
25 película con tratamiento de superficie en línea. Finalmente, durante un tercer pase a través de la recubridora, se aplica un recubrimiento a la cara impresa sin ningún tratamiento adicional. La velocidad lineal es normalmente de 10,7-12,2 m/min (35-40 pies/min), y los recubrimientos se secan con una temperatura de horno de 105°C. Se enrollan rollos sobre núcleos de tres pulgadas, y se prepara muestra suficiente como para que el rollo recubierto por los dos lados acabado tenga aproximadamente de 90 a 110 vueltas de película sobre el núcleo. El control de la
30 tensión es bastante basto en la recubridora, de modo que es deseable realizar todos los rollos usando las mismas configuraciones para minimizar variaciones.

- Después se envejecen rollos de muestra durante varios periodos de tiempo, habitualmente al menos 24 horas, a temperatura ambiente. Para simular el procedimiento de corte, vuelven a enrollarse muestras haciendo pasar de nuevo la película a través de la recubridora, sin aplicar ningún calor, tratamiento o recubrimientos adicionales.
35 Entonces se colocan las muestras que no se bloquearon en una sala caliente a 52°C y con baja humedad (-10%) durante de 16 a 24 horas. Tras retirar las muestras de la sala caliente, se dejaron enfriar durante al menos una hora antes de volver a enrollarse de nuevo sobre la recubridora de laboratorio. Se observa la facilidad o dificultad de desenrollado. Se asigna un valor cualitativo que oscila entre 0 y 5, en el que "0" es lo mejor o ausencia de bloqueo y cinco es lo peor, lo que significa un bloqueo intenso. Basándose en correlaciones con la prueba de bloqueo de una hora y experiencia en el campo, una clasificación de "1" indica algo de bloqueo apreciable pero muy minoritario, mientras que una clasificación de "2" puede representar una cantidad relativamente pequeña de bloqueo que, aunque aceptable, puede presentar problemas únicamente en aplicaciones exigentes, tales como operaciones a alta velocidad. Una clasificación de "3" se desenrollará de una manera que puede ser aceptable en aplicaciones que puedan tolerar algo de bloqueo moderado. Una clasificación de "3" o menos se considera generalmente aceptable para ajuste comercial para su uso en muchas aplicaciones de superficie de impresión de etiqueta comunes. Una
40 clasificación de "5" significa que la muestra se rasgará antes de que pueda volver a enrollarse en el núcleo, mientras que una clasificación de "4" indica rasgado intermitente o boqueo inaceptable para la mayoría de las operaciones comerciales. Esta prueba de bloqueo tiende a ser conservativa en el lado intenso, ya que los rollos fabricados en la recubridora objeto tienden a enrollarse de manera más apretada que muchos rollos producidos comercialmente.

Prueba de evaluación de pasteurización

- Esta prueba evalúa dos propiedades de estructuras recubiertas: la resistencia a borrosidad en agua caliente y la capacidad de conservar el anclaje a un adhesivo resistente a la pasteurización en un entorno caliente y húmedo. Se retira un trozo de 7,62 cm x 7,62 cm (3" x 3") de superficie de impresión de etiqueta de PSA transparente, comercialmente disponible (por ejemplo, OptiFLEX® PP 200 H Clear fabricada por FLEXcon, Spencer, MA) de su
55 revestimiento y se aplica a la capa de recepción de adhesivo de una muestra de prueba, que normalmente es de aproximadamente 12,7 cm x 12,7 cm (5" x 5"). El adhesivo en la superficie de impresión de PSA OptiFLEX® es un adhesivo permanente que normalmente mantiene un fuerte anclaje a la superficie de la superficie de impresión de PSA transparente a la que se aplica, incluso en presencia de agua caliente. Se colocaron dos repeticiones de cada muestra en agua caliente con agitación (~90°C) durante 15 minutos. Se plegó un borde de la superficie de impresión de PSA comercialmente disponible para hacer que fuera fácil de agarrar.
60

- Tras el tiempo asignado en el agua caliente, se retiran las muestras del agua y se tira manualmente de manera rápida de la superficie de impresión de PSA comercialmente disponible, alejándola de la muestra de prueba. Se indica la facilidad relativa con la que se retira la superficie de impresión de PSA comercial de la capa de recepción de adhesivo de la muestra de prueba. Si la unión a la capa de recepción de adhesivo de la muestra sigue siendo muy buena, o bien se rasga la banda de superficie de impresión de PSA comercialmente disponible o bien se transfiere o se retira completamente el adhesivo de la superficie de impresión de PSA comercialmente disponible a la muestra de prueba. Las muestras con mala unión pueden separarse de manera relativamente fácil de la superficie de impresión de PSA comercialmente disponible, que conserva la mayor parte o la totalidad de su adhesivo. Es preferible realizar la separación dentro del plazo de unos pocos segundos desde la retirada de la muestra del agua caliente, porque si la muestra se enfría o se seca, puede obtenerse un resultado artificialmente favorable. Esta prueba aproxima la resistencia relativa de etiquetas sensibles a la presión a recipientes con indicación o caída durante la agitación de superficie vigorosa en un procedimiento de pasteurización, debido a la debilidad de la adhesión entre el adhesivo sensible a la presión y la superficie de recepción de adhesivo de la superficie de impresión de etiqueta.
- En la zona de la muestra de prueba no cubierta por la superficie de impresión de PSA comercialmente disponible, se realiza una evaluación visual de transparencia tras secarse la muestra. Las muestras que se vuelven empañadas o lechosas se consideran inaceptables. Para una evaluación más cuantitativa de la transparencia de recubrimiento tras la pasteurización, se colocan muestras experimentales en agua en ebullición durante diez minutos. Se retiran las muestras del agua y se retira el agua en la muestra golpeando suavemente con toallas de papel limpias. Se deja que las muestras se sequen completamente al aire sobre una mesa y después se miden los índices de turbidez y se comparan con los índices de turbidez iniciales. Tal como se indicó anteriormente, la turbidez se mide con un instrumento Haze-gard Plus™ fabricado por Byk- Gardner USA, Columbia, MD.

Evaluación de adhesivo sensible a la presión

- Pueden evaluarse interacciones entre recubrimiento de lado posterior y diferentes tipos de adhesivos sensibles a la presión por una parte independiente, tal como Rohm & Haas, en Spring House, PA. Pueden enviarse muestras a Rohm & Haas y someterse a prueba con sus combinaciones privadas de un adhesivo que puede volver a colocarse (automarcable) (Robond® PS-9260) o un adhesivo retirable (Robond® PS-8120HV), ambos de los cuales son propensos a que se debilite su anclaje mediante exposición a condiciones calientes y húmedas.
- El método de prueba implica aplicar un adhesivo a un revestimiento desprendible, seguido por transferencia-recubrimiento del adhesivo de prueba a la superficie recubierta de recepción de adhesivo del sustrato polimérico de muestra que va a evaluarse. Normalmente el peso de recubrimiento de adhesivo es de aproximadamente $20 \pm 1 \text{ g/m}^2$. Tras pelar el revestimiento desprendible, después se fija la muestra recubierta con adhesivo a una superficie de prueba (por ejemplo, acero inoxidable, aluminio o poli(cloruro de vinilo)). Tras el acondicionamiento, se registra la fuerza de pelado requerida para retirar la etiqueta de muestra de la superficie de prueba y se indica el modo de fallo. Habitualmente es deseable que el adhesivo permanezca con la superficie de impresión tras la retirada. También es habitualmente deseable que el adhesivo se separe de la superficie de prueba sin "formación de patas". La formación de patas describe la tendencia de un adhesivo a formar filamentos o hilos elásticos cuando se separa el adhesivo de otra superficie.

Prueba de rizado de fusión en caliente

- Con frecuencia se emplean adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente para fijar etiquetas de plástico a botellas. Las etiquetas que no tienen recubrimiento en la parte posterior o las etiquetas que tienen un recubrimiento no resistente al rizado pueden rizarse debido a la migración de aceites hidrocarbonados desde el adhesivo de fusión en caliente al sustrato de plástico. El rizado hacia arriba (es decir, rizado que es cóncavo en el lado impreso) es habitualmente el más indeseable. Este tipo de rizado puede interferir con la dispensación y, en casos intensos, puede provocar que la etiqueta se pele del recipiente.

- Para medir las tendencias al rizado, puede situarse una muestra de adhesivo de fusión en caliente MACTac® 710 VHP entre dos láminas de revestimiento desprendible (una marrón y una blanca). Se cortan láminas de prueba de la estructura intercalada de adhesivo para dar cuadrados de 76 mm x 76 mm (3" x 3" (76 mm x 76 mm)). Para cada muestra de prueba, se retira la capa desprendible marrón de la estructura intercalada de adhesivo, con el adhesivo todavía fijado al sustrato desprendible blanco. Se superpone un trozo de película de prueba que tiene la superficie de recepción de adhesivo experimental (aproximadamente 102 mm x 102 mm (4" x 4" (102 mm x 102 mm)) sobre el adhesivo de fusión en caliente expuesto en el revestimiento desprendible blanco. Usando presión con los dedos, se establece un contacto íntimo entre el adhesivo de fusión en caliente y el recubrimiento de lado posterior. Pueden usarse tijeras para cortar el exceso de material de soporte de etiqueta transparente de los bordes del revestimiento desprendible.

Se colocan dos repeticiones para cada muestra de prueba en un sobre de manila y se colocan entre dos resmas de papel sin abrir que pesan aproximadamente cinco libras cada una. Se almacena la pila y se acondiciona a temperatura ambiental durante un tiempo especificado, habitualmente de aproximadamente una semana. Tras el acondicionamiento, se retiran las muestras y se pela el revestimiento desprendible del adhesivo. Esto da como

5 resultado la transferencia del adhesivo de fusión en caliente a la superficie de recepción de adhesivo de la película de etiqueta experimental transparente. Se centra cuidadosamente la muestra transparente con el adhesivo expuesto sobre el borde de una placa de metal conectada a tierra (para disipar cualquier efecto estático). Tras situar horizontalmente la muestra sobre el soporte de metal montado en vertical, se miden las alturas verticales en los bordes exteriores de la muestra de película acondicionada desde un punto de referencia fijo. Para corregir efectos gravitacionales, rigidez de sustrato, y así sucesivamente, debe montarse y medirse de la misma manera una muestra repetida sin ningún tiempo de acondicionamiento significativo (<5 minutos). Restando la altura de la muestra no acondicionada de la altura de las muestras acondicionadas, puede medirse y evaluarse la cantidad de rizado hacia arriba (>0) o rizado hacia abajo (<0) que se produce como resultado de, o tras, el acondicionamiento. Para 10 muestras de este tamaño, un rizado neto de entre -5 mm y +1 mm representa normalmente un intervalo funcional. Demasiado rizado hacia abajo o rizado hacia arriba puede provocar problemas de dispensación u otros problemas de procesamiento.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 El ejemplo comparativo demuestra que películas poliméricas opacas o transparentes recubiertas por los dos lados conocidas en la técnica anterior (tal como se enseña por McGee *et al.*, en la patente estadounidense n.º 6.939.602) pueden mostrar varios problemas que limitan la aplicación, incluyendo bloqueo, ruido de desenrollado, turbidez, transferencia de recubrimiento e incapacidad de un recubrimiento y/o adhesivo a unirse de manera aceptable con un sustrato polimérico. Cada uno de estos problemas debe considerarse cuidadosamente cuando se evalúan 20 candidatos aceptables para una aplicación de película particular. Se aplicó el siguiente recubrimiento inorgánico (sin ionómero y sin agente reticulante) a la superficie de recepción de adhesivo de lado posterior de un rollo de 15,24 cm (seis pulgadas) de anchura de cada una de 196 LL B2 (una película polimérica transparente) y 60 LH247 (una película polimérica opaca con cavidades) fabricadas por ExxonMobil Films, tal como se describió anteriormente para la prueba de bloqueo en rollo:

25 Agua para lograr sólidos al 15% - 124,8 g
 Tensioactivo de agente humectante - Genapol UD 050 (Clariant Corp.) - 0,2 g
 Sílice coloidal insoluble en agua, estabilizada con amoníaco - Ludox AS40 - 75,0 g

Usando la técnica enseñada por McGee en la patente estadounidense n.º 6.893.722, se preparó el siguiente recubrimiento de cara de impresión y se aplicó a entre 0,1 y 0,3 g/m² a la cara de impresión de cada una de las 30 muestras de 196 LL B2 (transparente) o 60 LH247 (con cavidades), fabricadas por ExxonMobil Films, tal como se describió anteriormente para la prueba de bloqueo en rollo:

35 Agua para lograr sólidos al 6% - 209,0 g
 Tensioactivo de agente humectante - Genapol UD 050 (Clariant Corp.) - 0,3g
 Metacrilato de acetoacetoxietilo (Sigma-Aldrich) - 0,7g (proporciona insaturación etilénica en el polímero secado)
 R1117 XL (W. R. Grace) - 36,0 g (emulsión de compuesto acrílico catiónico autorreticulante)
 Aditivo de deslizamiento de PMMA - Epostar® MA-1002 al 2% (Nippon Shokubai) - 1,7 g
 Aditivo de deslizamiento de PMMA - Epostar® MA-1006 al 2% (Nippon Shokubai) - 1,7 g
 Denacol EX-851 (Nagase) - 1,1 g (aditivo reticulante epoxídico difuncional)

40 Inicialmente, las muestras demuestran una buena unión entre la formulación de recubrimiento de lado posterior y ambos sustratos poliméricos de muestra. Intentos de retirar el recubrimiento inorgánico de lado posterior de los sustratos poliméricos con cinta adhesiva Scotch® 600 (3M, St. Paul, MN) dieron como resultado que se tiró del adhesivo de cinta del soporte de cinta y se transfirió al recubrimiento de lado posterior. Se obtuvieron resultados similares inmediatamente después de la evaluación de pasteurización comentada anteriormente, indicando que el 45 recubrimiento inorgánico de lado posterior de este ejemplo comparativo se une fuertemente a los sustratos poliméricos, incluso en un entorno caliente y húmedo. Además, tras el envejecimiento de las muestras recubiertas en una sala caliente de humedad relativamente baja (ambiental), mediante la prueba de bloqueo en rollo, fue posible desenrollar las muestras tanto transparente como con cavidades hasta el núcleo sin rasgar la banda de polímero. La cantidad de ruido o silbido durante la operación de volver a enrollar fue relativamente baja para la muestra 50 transparente (una clasificación de "1"), lo que sugirió, al menos inicialmente, que la muestra transparente no se bloqueaba. Sin embargo, la muestra de película con cavidades recubierta fue ruidosa y la fuerza de desenrollado fue alta. Aunque no hubo roturas de banda, se le asignó una clasificación de bloqueo de "4". Esto sugiere que la formulación de recubrimiento de lado posterior de este ejemplo probablemente no es adecuada para su uso con un sustrato con cavidades que puede exponerse a un entorno caliente.

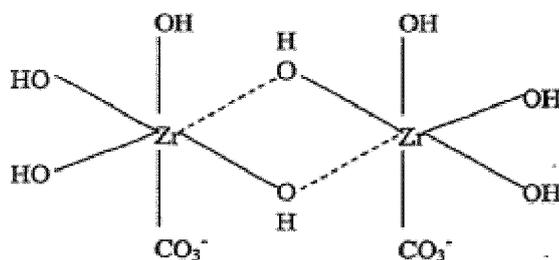
- Haciendo de nuevo referencia a la muestra transparente recubierta, aunque los resultados de prueba iniciales pueden sugerir que había poco o nada de bloqueo, pruebas adicionales revelaron que tras la exposición a un entorno caliente, el recubrimiento de lado posterior presentaba en su lugar fallo mediante pérdida de unión al sustrato y se transfería fácilmente al lado superior de la película. Aunque durante el desenrollado la fuerza de desenrollado y el ruido estaban aparentemente dentro del intervalo aceptable, en vez de eso el recubrimiento había perdido unión o había degradado su unión al sustrato. La transferencia de recubrimiento se confirmó mediante pruebas de cinta adhesiva. Pruebas de cinta adhesiva llevadas a cabo cerca del núcleo del rollo, en el lado posterior del sustrato, revelaron que poco o nada de adhesivo de cinta se transfería de la cinta adhesiva Scotch® 610 al lado posterior del sustrato, lo que sugería que el recubrimiento inorgánico ya no estaba presente en el lado posterior y/o el recubrimiento inorgánico había perdido adhesión al sustrato. A la inversa, cuando se sometió a prueba la superficie de cara de impresión recubierta correspondiente con la misma cinta adhesiva, se transfirió adhesivo de cinta desde la cinta adhesiva de prueba hasta la cara de impresión de la muestra. Un análisis más a fondo reveló que gran parte del material inorgánico que estaba originalmente sobre la superficie de lado posterior del sustrato se transfirió a la superficie que puede imprimirse, debido a bloqueo.
- Sobre las capas de sustrato más próximas al exterior del rollo, se encontró generalmente que el recubrimiento de lado posterior se adhería cada vez mejor a la superficie de lado posterior del sustrato. Más cerca del exterior del rollo, la superficie de lado posterior extrajo más eficazmente adhesivo de la cinta adhesiva Scotch® 600, mientras que el recubrimiento de cara de impresión no. Estos resultados se adaptaron más estrechamente a los resultados obtenidos a partir de pruebas del rollo antes del envejecimiento en el entorno caliente y húmedo. Aunque esto es alentador, el rollo completo debe ser aceptable para que la película sea adecuada para su uso. Tal variabilidad no será deseable en un producto comercial. Una conclusión que puede extraerse de estos datos es que el bloqueo puede haberse visto fomentado mediante un aumento de presión cerca del núcleo, que puede actuar en un grado variable, dependiendo de la ubicación de un sustrato o muestra, dentro de un rollo.
- Tras pruebas adicionales, la muestra transparente envejecida también demostró que la turbidez aumentó drásticamente más cerca del núcleo. Los índices de turbidez fueron de <3% en las envueltas exteriores del rollo, pero los índices de turbidez superaron el 10% cerca del núcleo, lo cual es inaceptable para muchas aplicaciones. De ese modo, además del bloqueo ilustrado y los fallos de unión a recubrimiento, estos resultados también demuestran que también pueden surgir problemas de turbidez cuando se almacenan tales realizaciones recubiertas por los dos lados en forma de rollo.
- En resumen, este ejemplo comparativo demuestra que en las condiciones calientes y secas mencionadas anteriormente, un recubrimiento inorgánico de recepción de adhesivo puede bloquearse gravemente con el recubrimiento de cara de impresión y transferirse de manera no deseada desde la superficie de recepción de adhesivo de lado posterior del sustrato polimérico hasta la superficie del recubrimiento de cara de impresión. El tiempo, la temperatura y/o la presión dentro del rollo pueden provocar que parte o la totalidad del recubrimiento inorgánico se bloquee con la cara de impresión e incluso se separe o libere de la superficie de lado posterior, lo cual puede explicar la baja fuerza de desprendimiento observada en el rollo transparente sin cavidades. El recubrimiento secado y curado de lado posterior puede ser algo frágil o friable, lo que puede facilitar la separación a presión y la transferencia al lado de impresión, con una baja fuerza de bloqueo. Quizás debido a la compresibilidad del sustrato con cavidades, las presiones internas del rollo pueden no ser tan altas; por tanto, puede producirse menos fractura de recubrimiento, dando como resultado el mantenimiento de una mejor unión de sustrato y proporcionando una fuerza de bloqueo mayor, aunque produciéndose todavía algún grado de transferencia. La transferencia del recubrimiento de lado posterior al lado de impresión dará como resultado una superficie de recepción de adhesivo no recubierta, lo cual se sabe que proporciona un mal rendimiento con adhesivos retirables. Por tanto, la técnica de recubrimiento basado en mineral por los dos lados, tal como se enseña por McGee *et al.* en la patente estadounidense n.º 6.939.602, puede no producir una película aceptable, que no se bloquee, que conserva la transparencia. Los entornos calientes pueden agravar adicionalmente los problemas.

Ejemplo 2

- Rohm and Haas (R&H), una empresa de polímeros y productos químicos que también fabrica varios adhesivos, incluyendo adhesivos retirables, tiene instalaciones de laboratorio ubicadas en Spring House, Pensilvania. El laboratorio de R&H puede proporcionar análisis y actuar como laboratorio independiente para evaluar el rendimiento de cualquiera de una variedad de sustratos diferentes en relación con cualquiera de los productos adhesivos de R&H, incluyendo el rendimiento de sustratos de película polimérica recubierta usados con adhesivos retirables de R&H. También puede proporcionar un análisis de un adhesivo y sustrato de película polimérica usados junto con cualquiera de una variedad de sustratos de base, tales como aluminio, acero inoxidable, productos termoplásticos, material textil, papel, etc. Las composiciones de adhesivo retirable están comercialmente disponibles. Para este ejemplo 2 se usó el centro de servicio de pruebas de R&H.

- La siguiente discusión demuestra un método sobre cómo determinar una cantidad adecuada de agente reticulante (usando agente reticulante de carbonato de amonio y circonio e ionómero de etileno-ácido acrílico): Un ionómero de etileno-ácido acrílico (EAA) preferido puede incluir aproximadamente el 20% en peso de ácido acrílico y el 80% en peso de etileno. Esto corresponde aproximadamente a la siguiente estructura, que tiene un peso equivalente de ácido de aproximadamente 324: $[(CH_2CH_2)_9CH_2CHCO_2H]_x$.

Se supone que el carbonato de amonio y circonio tiene un dímero como unidad reticulante mínima. La siguiente estructura tiene un peso molecular de aproximadamente 438 con un peso equivalente de ácido de 219:



5 Durante la reacción de reticulación, restos de carboxilato del ionómero pueden desplazar los grupos carbonato (CO₃⁻) que están unidos al ion circonio en la estructura anterior. (Debido a limitaciones estéricas, es probable que el grado de reticulación real sea inferior al valor calculado). Usando estas suposiciones, si la razón de EAA/AZC es de 7,5, entonces el grado de reticulación es de aproximadamente el 20%, lo cual está en el centro de un intervalo preferido. Si la razón de EAA/AZC es de aproximadamente 5, entonces el grado de reticulación es de aproximadamente el 30% y si la razón de EAA/AZC es de aproximadamente 30, entonces el grado de reticulación es de aproximadamente el 5%.

10 Este ejemplo 2 es según la presente invención y demuestra cómo la razón de ionómero, tal como etileno-ácido acrílico (EAA), con respecto a reticulante, tal como carbonato de amonio y circonio (AZC), puede afectar al anclaje de un adhesivo retirable sensible a la presión (PSA), tal como Robond[®] PS-8120HV (disponible de R&H) al recubrimiento de recepción de adhesivo. Se aplicaron recubrimientos de recepción de adhesivo según esta
15 invención que tenían las siguientes composiciones en seco a de 0,3 a 0,4 g/m² a una superficie de lado posterior tratada en línea de 196 LL B2 (una película polimérica no recubierta, transparente) fabricada por ExxonMobil Films, usando el procedimiento descrito anteriormente en la prueba de bloqueo en rollo.

Tabla 1

Formulaciones para la superficie de recepción de adhesivo

Muestra	Genapol UD 050 (tensoactivo) %	Epostar MA1002 (PMMA) %	Epostar MA1006 (PMMA) %	Azeote 5800M (X-L) %	Michem [®] Prime 4983 (ionómero de EAA) %	Ludox [®] AS40 (sílice) %
A	0	0	0	0	0	0
B	NA	NA	NA	NA	NA	NA
C	1,0%	0	0	0	0	99,0%
D	1,6%	0,2%	0,2%	6,1%	30,6%	61,1%
E	0,8%	0,3%	0,3%	3,2%	31,8%	63,6%
F	0,4%	0,2%	0,2%	2,4%	48,4%	48,4%
G	0,8%	0,2%	0,2%	3,2%	63,6%	31,8%
H	0,9%	0,2%	0,2%	6,2%	61,6%	30,8%
	Genapol UD 050	Epostar MA1002	Epostar MA1006	Azeote 5800M	Michem [®] Prime 4983	13Q51A A* (compuesto acrílico)
J	0	0,2%	0,2%	23%	69,0%	7,7%

20 La muestra A es comparativa (no según la invención) y se trata mediante corona en la superficie de lado posterior pero no se recubre en ninguna superficie. La muestra B también es comparativa y es Label-Lyte[®] 50 LL534 II, una película de superficie de impresión de PSA recubierta por los dos lados, transparente, fabricada por ExxonMobil Films y que tiene un recubrimiento de cara de impresión basado en compuesto acrílico y un recubrimiento de lado
25 posterior basado en compuesto acrílico. La muestra B es comparativa y está recubierta por los dos lados con una formulación de recubrimiento basada en compuesto acrílico, con un contenido en mineral de menos del 1%, si hay algo en absoluto. La muestra C también es comparativa, ya que tiene sílice, pero no ionómero o reticulante, de manera similar al recubrimiento usado en el ejemplo 1. Las muestras F, G y H son según la invención reivindicada.

La muestra J también es comparativa, ya que no tiene ningún aditivo mineral y, en vez de eso, incluye un polímero acrílico soluble en amoniaco como aditivo particulado. (El compuesto acrílico tampoco es un ionómero libre de carbonilo. Los ionómeros que se prefieren según la invención son los ionómeros que están libres de carbonilo. Los ésteres acrílicos de la muestra J tienen funciones carbonilo). La muestra J confirma que una composición de recubrimiento sin el componente mineral o que usa un ionómero no aceptable produce una composición de recubrimiento no adecuada. 13Q51AA es un polímero acrílico soluble en amoniaco fabricado por Valspar Corporation, Mineápolis, MN que se añadió en lugar de un mineral coloidal para observar el rendimiento de tal
30

componente polimérico como sustituto para el mineral coloidal de las otras composiciones. Azcote es carbonato de amonio y circonio, un agente reticulante reactivo con carboxilo y se añadió a las composiciones que contenían etileno-ácido acrílico (EAA) porque los recubrimientos que comprenden principalmente EAA, tal como se describe por Touhsaent en la patente estadounidense n.º 5.419.960, algunas veces pueden no unirse muy bien a adhesivos sensibles a la presión, incluso en condiciones secas. Sin embargo, tales recubrimientos pueden mostrar una buena resistencia al bloqueo frente a muchas superficies que pueden imprimirse. Tras el acondicionamiento, se observaron las siguientes fuerzas de pelado (notificadas en onzas/pulgada). La tabla también registra la razón de EAA/AZC usada en el recubrimiento de recepción de adhesivo.

Tabla 2

10 Evaluación de interacciones entre un adhesivo retirable sensible a la presión (Robond® PS-8120HV a 18,5 g/m²) y superficies de recepción de adhesivo

Muestra	Pelado de 20 min (oz/in)	Pelado de 24 h (oz/in) (ambiental)	Pelado de 24 h (oz/in) (38°C/HR del 95%)	EAA/AZC
A	8	10	≤1	NA
B	7	10	2	NA
C	9	14	2	NA
D	9	12	≤1	5,0
E	8	10	2	9,9
F	9	10	≤1	20,2
G	8	10	2	19,9
H	8	10	3	9,9
J	8	10	≤1	3,0

Se aplicó el adhesivo a aproximadamente 18,5 g/m². Las dos primeras columnas (pelado de 20 min y pelado de 24 h (ambiental)) demuestran diferencias relativamente minoritarias. A partir de los valores de pelado tras 24 horas en un entorno ambiental, los recubrimientos de lado posterior C y D mostraron valores de pelado mayores que las otras muestras. Esto no es necesariamente deseable, ya que algunas veces puede ser una indicación temprana de que el adhesivo está volviéndose “formador de patas”, provocado por un debilitamiento de la unión entre el adhesivo y el recubrimiento de lado posterior. La fuerza de pelado medida puede aumentar en tales casos, debido a la dinámica física de la prueba de pelado, en la que el adhesivo se estira en vez de pelarse. Por consiguiente, además de los datos en la tabla, el servicio de pruebas observó que la muestra C demostró algo de formación de patas de adhesivo, sugiriendo que un recubrimiento inorgánico de lado posterior sin ionómero interacciona de manera desfavorable con adhesivos retirables.

La tercera columna, que demuestra datos de pelado en condiciones calientes y húmedas durante 24 horas, muestra los resultados de prueba que demuestran si una formulación particular puede funcionar de manera aceptable. Las muestras A, D, F y J son inaceptables porque las uniones de adhesivo son demasiado bajas.

Dado que la muestra comparativa B tiene algo de idoneidad comercial anteriormente identificada, puede considerarse un patrón de referencia de la mejora con respecto a la resistencia a bloqueo y unión de recubrimiento-adhesivo-sustrato. Esto sugiere que aproximadamente 56,7 g/25,4 mm (2 oz/in) puede considerarse un límite inferior de la fuerza de pelado de adhesivo retirable retenido (al grosor de adhesivo usado en esta prueba). (La muestra B, 50 LL534 II, puede funcionar de manera satisfactoria con respecto al anclaje de adhesivos retirables en uso comercial, pero carece de resistencia a la pasteurización y no puede proporcionar resistencia al bloqueo aceptable a recubrimientos de lado superior que tienen una capacidad de impresión aceptable). Además, la muestra B, que no contenía reticulante de EAA o AZC (“XLR”), demostró un índice de turbidez inaceptablemente alto (>10%) hacia el núcleo del rollo de muestra, debido a la composición de recubrimiento, y por tanto es visualmente inaceptable. La muestra B sugiere que un resultado deseable tras acondicionamiento en el entorno caliente y húmedo es de ≥ 56,7 g/25,4 mm (2 onzas/pulgada) con el grosor de adhesivo usado en esta prueba. Además, debe observarse que aunque la muestra C puede parecer aceptable, se tomó a partir de una losa delgada cerca del exterior de un rollo. Otras muestras de C tomadas más cerca del núcleo de rollo no funcionaron igual de bien, de manera similar a los resultados del ejemplo 1.

Las muestras E, G y H parecen demostrar resultados posiblemente aceptables. Los resultados de F y G sugieren que un límite superior adecuado para la razón de ionómero con respecto a reticulante (“EAA/XLR” o “EAA/AZC”) debe ser de aproximadamente 20. Las muestras D y J sugieren que un límite inferior adecuado para la razón de EAA/XLR debe ser de aproximadamente 5. Por tanto, resulta razonable concluir basándose en estos datos y componentes que un intervalo de funcionamiento adecuado para la razón de ionómero con respecto a reticulante puede estar dentro de un intervalo de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20. Aunque las composiciones C a J en la tabla anterior comprendían un intervalo amplio de razones de EAA/silíce, ambas muestras que tienen una razón de EAA/AZC de 9,9 tenían un rendimiento aceptable que era tan bueno como o mejor que la muestra B. Trabajos experimentales adicionales sugieren que para muchas aplicaciones pueden preferirse razones de EAA/AZC de desde aproximadamente 7,5 hasta aproximadamente 10 para recubrimientos según esta invención. Las razones de más de 20 tienden a demostrar una resistencia reducida a la pasteurización

(una propiedad no abordada en este ejemplo, pero significativa con respecto al rendimiento de producto global). Las muestras que muestran un pelado de < 28,4 g/25,4 mm (< 1 onza/pulgada) también demostraron una formación de patas indeseable del adhesivo sensible a la presión. Sin embargo, lo más significativo es que la muestra J, sin el mineral coloidal, demostró algo de transferencia de adhesivo desde el recubrimiento de lado posterior hasta la superficie de prueba usada por Rohm & Haas. Es decir, en condiciones calientes y húmedas, el adhesivo retirable se desprendió del recubrimiento de lado posterior. Esto puede dar como resultado de manera indeseable que quede adhesivo en el producto (tal como un artículo de vestir) una vez retirada la etiqueta temporal.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra cómo muestras seleccionadas del ejemplo 2 funcionaron adicionalmente en la prueba de bloqueo en rollo. Todas las muestras tenían el mismo recubrimiento de cara de impresión que el descrito en el ejemplo 1. Los resultados ilustran algunas realizaciones de razones de EAA/sílice preferidas que pueden proporcionar buena resistencia al bloqueo. Se recubrieron las muestras y, tras volver a enrollarse, se colocaron el mismo día en un entorno caliente y seco (52°C, HR de -10%) durante aproximadamente 16 horas. Tras acondicionamiento, volvieron a enrollarse las muestras en la recubridora Talboys. Si la muestra se rasgó antes de volver a enrollarse completamente, se determinó el número de envueltas en el núcleo de recepción de película de tres pulgadas en el punto de rasgado. Números superiores indicaron resultados mejorados, aunque todavía inaceptables, para muchas aplicaciones. Las muestras que volvieron a enrollarse completamente se denominan "aceptables" en la columna de "nuevo enrollado".

Tabla 3

Prueba de bloqueo en rollo, resultados de bloqueo y razón de EAA/sílice

Muestra	Nuevo enrollado (envueltas en el rasgado)	EAA/Sílice
A	Rasgado (0)	NA
D	Rasgado (20)	0,5
E	Rasgado (16)	0,5
F	Rasgado (21)	1,0
G	Rasgado (62)	2,0
H	Aceptable	2,0
J	Aceptable	9,0

La muestra J contiene un compuesto acrílico soluble en amoníaco en lugar de sílice coloidal, de modo que el valor dado es la razón de EAA/compuesto acrílico. Los adhesivos y recubrimientos de cara de impresión tienden a unirse bien a minerales, tales como sílice. Aumentar el contenido en mineral también tiende a aumentar la probabilidad de bloqueo. A la inversa, los adhesivos y recubrimientos de cara de impresión habitualmente no se unen bien a ionómeros, tales como EAA. Las muestras D y E tienen razones de EAA/sílice similares y se rasgan aproximadamente en el mismo lugar en el rollo. Incluso la muestra F, que tiene partes de sílice y EAA aproximadamente iguales, se rasgan aproximadamente en el mismo lugar en el rollo que las muestras D y E. Sin embargo, si se aumentaba la razón en peso de la concentración de EAA o ionómero hasta aproximadamente el doble de la de sílice o componente mineral coloidal, entonces el bloqueo comenzaba a disminuir, tal como se demuestra mediante las muestras G y H. La principal diferencia entre las muestras G y H era la cantidad de reticulante, en el que la muestra H tenía más reticulante y demostraba un bloqueo adicionalmente reducido. Recuérdese que la tabla 2 también demuestra que la muestra H tenía una resistencia al pelado acondicionado de 24 horas y unión de adhesivo mejoradas en comparación con la muestra G. Aunque la muestra J, que es principalmente EAA, tenía una buena resistencia al bloqueo, ofrecía un mal anclaje para el adhesivo retirable en la tabla 2 cuando se colocó en un entorno tropical.

La muestra A en la tabla 3 también demuestra que una superficie de recepción de adhesivo tratada, pero sin recubrir, se bloquea muy fuertemente al recubrimiento de cara de impresión más preferido. Añadir recubrimientos de recepción de adhesivo al lado posterior que contienen todos los elementos de la invención mejora la resistencia al bloqueo. La mejor resistencia al bloqueo se observó cuando la razón de EAA/sílice era mayor de aproximadamente 1 e incluso más preferiblemente mayor de aproximadamente 2. De las muestras preparadas en este conjunto, la muestra H tenía una resistencia al bloqueo aceptable y la tabla 2 ilustra que el recubrimiento de recepción de adhesivo de la muestra H también demuestra un rendimiento aceptable con un adhesivo retirable.

Ejemplo de referencia 4

Este ejemplo comenta resultados de la prueba de evaluación de pasteurización y la prueba de bloqueo en rollo para ilustrar la necesidad de un insolubilizante en realizaciones que comprenden un mineral coloidal sensible al agua (por ejemplo, Laponite® JS). Este ejemplo también demuestra algunas razones preferidas para el insolubilizante (I) y mineral coloidal sensible al agua. Se prepararon estructuras como en el ejemplo 1, con la misma cara de impresión que se usó en ese ejemplo. Las formulaciones de recubrimiento de recepción de adhesivo de lado posterior contienen dos materiales insolubilizantes diferentes: NeoCryl® XK-90 y NeoCryl® XK-176. Según la invención, los insolubilizantes pueden hacer que el mineral coloidal de lo contrario sensible al agua sea insensible o resistente al

ataque o la degradación por agua.

Se añadió Ludox® AS40 en algunas formulaciones de muestra en este ejemplo, en lugar de un insolubilizante, para proporcionar algo de resistencia al agua al componente mineral de la formulación. Ludox® AS40 es un mineral coloidal que puede ser insensible o resistente al agua cuando se seca, sin otro insolubilizante presente. Aunque Ludox es resistente al agua, carece de la funcionalidad amina o hidrazina necesaria para hacer que componentes minerales más sensibles al agua, tales como Laponite® JS, sean insensibles o resistentes al agua, cuando ambos están presentes juntos. Se incluyó Ludox® AS40 en la formulación de modo que podía prepararse una razón de insolubilizante con respecto a Laponite (“I/Lap”) de aproximadamente cero sin alterar drásticamente los porcentajes relativos de los demás componentes. Para este ejercicio se deseó seleccionar un componente que, por su naturaleza, no contribuyera a una degradación de la resistencia al agua. Sin embargo, los agentes de insolubilización frecuentemente preferidos incluyen los agentes que comprenden dispersiones poliméricas aniónicas acuosas que contienen grupos funcionales amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo, tales como las emulsiones de NeoCryl®.

Tabla 4

15 Formulaciones de recubrimiento para la superficie de recepción de adhesivo con tipos variables de insolubilizantes (“I”)

Muestra	Epostar MA1002 %	Epostar MA1006 %	Azeote 5800M %	Michem®Prime 4983 (EAA) %	Tipo de I %	Laponite JS %	Razón de I/Lap
					Ludox AS40		
K	0,1	0,1	6,9	51,6	31,0	10,3	0
L	0,1	0,1	5,7	42,8	34,2	17,1	0
M	0,1	0,1	4,9	36,5	36,5	21,9	0
					NeoCryl XK-90		
N	0,1	0,1	6,2	46,8	28,1	18,7	1,5
P	0,1	0,1	5,2	39,4	31,5	23,6	1,3
Q	0,1	0,1	5,7	42,8	42,8	8,6	5,0
					NeoCryl XK-176		
R	0,1	0,1	5,7	42,8	25,7	25,7	1,0
S	0,1	0,1	6,2	46,8	37,4	9,4	4,0
T	0,1	0,1	5,2	39,4	39,4	15,8	2,5

El gráfico en la figura 1 ilustra cómo el anclaje de adhesivo en el agua caliente, evaluación de pasteurización, varía en función de la razón (“I/Lap”) de insolubilizante (“I”) con respecto a contenido en mineral sensible al agua (Laponite JS). En el eje de las Y, “F-pelado” representa el porcentaje de rasgado para OptiFLEX cuando se intenta pelar la película adherida a partir de una superficie de prueba, con un “pelado rápido” manual de la película a partir de la superficie de prueba tal como se describe en la prueba de evaluación de pasteurización.

La figura 1 ilustra que aumentar el porcentaje de NeoCryl® aumenta el anclaje de adhesivo al recubrimiento de película. El eje de las Y representa el grado de rasgado y/o retirada de adhesivo que se produce cuando la película OptiFLEX®, que tenía inicialmente todo el adhesivo, se pela rápidamente del sustrato de prueba tras acondicionamiento en un baño de agua caliente. OptiFLEX® tiene una superficie de recepción de adhesivo comercialmente viable a la que se aplica un adhesivo resistente a la pasteurización. Esta prueba evalúa capas de recepción de adhesivo experimentales en una prueba de fuerza con la marca comercial. Conceptualmente, un porcentaje de F-pelado de menos del 50% significa que la unión no es tan buena como la unión de OptiFLEX®, mientras que más del 50% significa que la unión es más fuerte que la unión de OptiFLEX® tras inmersión en agua caliente. Por tanto, estrictamente desde un punto de vista de anclaje de adhesivo, todo lo que está a la derecha de aproximadamente 1 en el eje de las X será preferible. La figura 1 ilustra que el anclaje de adhesivo en agua caliente comienza a degradarse cuando la razón en peso de “I/Lap” (insolubilizante con respecto a Laponite) disminuye por debajo de aproximadamente 2,5, observándose una disminución más pronunciada entre aproximadamente 1,5 y 1,0. Si no hay ningún insolubilizante, entonces el anclaje de adhesivo no es lo suficientemente fuerte como para provocar ningún rasgado o retirada de adhesivo de la superficie de impresión OptiFLEX®. Por tanto, estos resultados demuestran una necesidad probable de un insolubilizante cuando la formulación de recepción de adhesivo contiene un mineral coloidal sensible al agua tal como Laponite® JS.

Además, aunque el anclaje de adhesivo es importante, la superficie de recubrimiento de recepción de adhesivo no debe bloquearse de manera inaceptable al recubrimiento de cara de impresión. La figura 2, a continuación, ilustra que desde un punto de vista del bloqueo, aumentar la concentración de insolubilizante provoca que aumente el bloqueo. Por tanto, para una combinación particular de insolubilizante y mineral, existe un intervalo de funcionamiento óptimo que produce el mejor intervalo o combinación, o uno preferido, de adhesividad, al tiempo que se minimizan los efectos de bloqueo dentro de un límite permisible. La figura 2 ilustra resultados para las clasificaciones de prueba de bloqueo en rollo tras la retirada de la sala caliente (HR), en función de la razón de

“I/Lap”. “Bloqueo en HR” en el eje de las Y representa bloqueo en sala caliente, indicando una determinación realizada tras acondicionamiento de las muestras en condiciones calientes y secas durante la noche. Para aclarar los valores del eje de las Y de la figura 2, si se someten a prueba dos muestras y una recibe una clasificación de “1” y la otra muestra recibe un “0”, se calcula el promedio de las clasificaciones para proporcionar “0,5”. A partir de la experiencia, una clasificación de “0,5” muestra muy poco bloqueo, pero no puede ser lo suficientemente buena como para conseguir un “0”, al tiempo que todavía funciona mejor que otras muestras que recibieron un “1”.

Según la escala de clasificación de bloqueo de 0 a 5 comentada en la descripción del procedimiento de prueba de bloqueo en rollo anteriormente (basándose en ruido, fuerza de desenrollado, rasgado, etc.), cualquier cosa de menos de o igual a una clasificación de 3 puede considerarse generalmente aceptable. Cuanto más bajo mejor es, desde un punto de vista puramente de bloqueo. A diferencia de la curva suave observada con el anclaje de adhesivo, el gráfico para la figura 2 demuestra los resultados de (menos) bloqueo más favorables cuando la razón en peso de “I/Lap” (la razón en peso de insolubilizante con respecto a mineral coloidal) es de entre aproximadamente 1,3 y 1,5. A una razón de 1,0, el bloqueo era un poco más intenso, pero todavía en el intervalo aceptable. De manera similar, una razón de hasta aproximadamente 2,0 o incluso 3,0 también puede ser aceptable. Concentraciones de insolubilizante aumentadas tienden a aumentar el bloqueo, incluyendo bloqueo a una cara de impresión recubierta.

Para garantizar que la película, el recubrimiento y el adhesivo mantendrán una unión robusta y fija entre sí, deben considerarse las figuras 1 y 2 en conjunto. Puede ser deseable para la robustez de adhesivo que la razón de I/Lap sea mayor que o igual a aproximadamente 1, mientras que la mitigación del bloqueo puede ser deseable que la razón de I/Lap sea de menos de aproximadamente 2 ó 3, dependiendo de qué insolubilizante se use. Por tanto, un intervalo de funcionamiento óptimo puede ser con una razón de I/Lap de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 2 ó 3, dependiendo de la selección de componentes. Sorprendentemente, razones de I/Lap dentro del intervalo aceptable también demostraron buena transparencia. Aunque formulaciones de este ejemplo que contenían sílice coloidal resistente al agua, por ejemplo, Ludox AS-40, en lugar de un auténtico insolubilizante produjeron resultados de bloqueo de aceptables a buenos, la figura 1 demuestra que el anclaje de adhesivo era menos favorable y quizás incluso inaceptable, en un entorno húmedo sin los insolubilizantes más preferidos que incluyen dispersiones poliméricas aniónicas acuosas que contienen grupos funcionales amina y/o hidrazina reactivos con carbonilo.

El equilibrio óptimo entre los pesos relativos de insolubilizante y mineral coloidal sensible al agua estarán regidos por la fracción molar de funcionalidad amina o hidrazina presente en el insolubilizante y la concentración relativa de grupos ionizables en el mineral coloidal. Para minerales coloidales sensibles al agua e insolubilizantes que son similares a los descritos en este ejemplo, la razón más preferida de insolubilizante con respecto a mineral coloidal sensible al agua puede encontrarse dentro del intervalo de entre 0,75 y 2,0, o entre 0,75 y 3, dependiendo de qué insolubilizante se use.

Ejemplo de referencia 5

Tal como se comentó en la técnica anterior, se conoce controlar el bloqueo proporcionando al menos un lado de una película con una superficie relativamente rugosa (normalmente $R_a \geq 500$ nm (0,5 micras)). Este ejemplo 5 demuestra que las formulaciones de recubrimiento de lado posterior y estructuras de película pueden controlar el bloqueo con una superficie relativamente lisa. Se midió R_a para los recubrimientos de recepción de adhesivo de lado posterior descritos en el ejemplo 4, con un rugosímetro M2 de Mahr Corporation, equipado con un estilete de 150. Los resultados notificados en la tabla 5 son el promedio de cinco mediciones con cada muestra y muestran una rugosidad promedio R_a de menos de 500 nm (0,5). Los datos demuestran adicionalmente que el valor de rugosidad, independientemente del valor, no es un factor dominante con respecto al bloqueo dominante.

Tabla 5

Rugosidad de superficie (R_a) de superficies de recepción de adhesivo

Muestra	R_a (micras)
K	0,11 ± 0,03
L	0,12 ± 0,03
M	0,13 ± 0,03
N	0,12 ± 0,03
P	0,14 ± 0,05
Q	0,12 ± 0,02
R	0,13 ± 0,04
S	0,15 ± 0,02
T	0,14 ± 0,04

Los resultados en la tabla 5 sugieren que incluso con una rugosidad relativamente constante, los resultados de bloqueo (véase la figura 2) variaron ampliamente de buenos a inaceptables. Por tanto, la resistencia al bloqueo y la rugosidad no están necesariamente correlacionadas de manera directa ni son predecibles. Sin embargo, este

ejemplo no excluye la posibilidad de usar materiales particulados en el recubrimiento de recepción de adhesivo de esta invención para aumentar la rugosidad, si se desea.

Ejemplo 6

5 Este ejemplo demuestra que los recubrimientos de recepción de adhesivo según esta invención no se bloquean fuertemente a la superficie que puede imprimirse de determinadas películas comercialmente disponibles, tales como Rayoface® CPA (Innovia), Clear PSA4 (Exxon-Mobil Films) y 50 LL534 II (ExxonMobil Films), a 52°C o incluso 60°C, usando la prueba de bloqueo de una hora. También se incluyó en el estudio la superficie de recepción de adhesivo comercialmente producida a partir de 50 LTG702 (ExxonMobil Films), así como algunas formulaciones de recubrimiento de recepción de adhesivo experimentales adicionales, tal como se describe en la tabla 6.

10 Tabla 6

Recubrimientos de recepción de adhesivo aplicados en una recubridora más grande

Muestra	Capa de imprimación	Azeote 5800M AZC, %	EAA %	Ludox AS40 %	Laponite JS %	NeoCryl XK-90 "I" %	EAA/AZC	I/Lap
U	Ninguna	5,7	42,8	---	21,4	29,9	7,5	1,4
					Resinall 807 %	CaCO ₃ %		
V	8-3	6,9	52,1	39,1	---	1,6	7,6	---
W	Ninguna	6,9	52,1	39,1	---	1,6	7,6	---
X	Ninguna	6,8	50,8	38,1	2,5	1,5	7,5	---
Y	8-1	6,9	52,1	39,1	---	1,6	7,6	---
Z	8-2	6,9	52,1	39,1	---	1,6	7,6	---

Las muestras V, W, X, Y y Z son según la invención reivindicada.

15 Los números de capa de imprimación hacen referencia a diversas formulaciones de capa de imprimación descritas en detalle a continuación, en el ejemplo 8. Resinall 807 es un éster de colofonia que se sabe que mejora la adhesión de tinta sobre recubrimientos acrílicos para su uso en entornos húmedos o calientes. Se añadió a la muestra X en la tabla 6 para observar si podía mejorar la adhesión de la formulación de recubrimiento y/o adhesión del adhesivo, en un entorno húmedo o mojado. Además de los componentes mostrados anteriormente, los recubrimientos de recepción de adhesivo de la tabla 6 también contenían aproximadamente el 0,1% en peso de cada uno de Tospearl® 120 y Epostar® MA 1006. Los recubrimientos húmedos también contenían el 0,1% en peso de Genapol UD050. 20 También se empleó Multifex-MM (carbonato de calcio precipitado de 70 nm, mineral coloidal) de Specialty Minerals en las muestras que contenían carbonato de calcio. Se disolvió Resinall® 807 en amoníaco acuoso antes de añadirse a las formulaciones de recubrimiento.

25 Se aplicaron las formulaciones anteriores a la superficie de recepción de adhesivo de 196 LL B2 (ExxonMobil Films) con tratamiento en línea, usando un método de aplicación de grabado inverso-directo, a velocidades de línea de hasta 53 m/min (175 pies por minuto). Se secaron los recubrimientos de recepción de adhesivo a 93°C y, si se usó, se secó la capa de imprimación a 82°C. Se aplicaron los recubrimientos de recepción de adhesivo con sólidos a aproximadamente el 7,5% con un cilindro de grabado 95-Quad. Se aplicó la capa de imprimación con un cilindro de tipo offset. El peso en seco de la capa de imprimación, cuando se usó, era de 0,1 g/m². El peso en seco de los recubrimientos de recepción de adhesivo era de entre 0,42 y 0,52 g/m².

30 La tabla 7 identifica la fuente del recubrimiento o la superficie de recepción de adhesivo de lado posterior o ("lado posterior"), la fuente de la superficie que puede imprimirse de lado frontal ("PF"), la temperatura a la que se realizó la prueba de bloqueo (°C), el valor de bloqueo promedio (bloqueo) en g/25,4 mm (g/pulgada), y el valor de P-V en g/25,4 mm (g/pulgada). Cuando se bloquea a su propia superficie de recepción de adhesivo sin recubrir, Rayoface® CPA proporciona rendimiento de bloqueo aceptable en el campo. Representa una referencia objetivo razonable para 35 cualificar la resistencia al bloqueo, aunque Rayoface® CPA sólo se recubre en la cara de impresión. Se desea una mejora de producto, con respecto a la superficie de impresión de etiqueta transparente, recubierta por los dos lados, 50 LL534 II actual que tiende a bloquearse fuertemente entre su cara de impresión y su superficie de recepción de adhesivo. Clear PSA4 de ExxonMobil no se bloquea a su lado posterior no recubierto, sin tratar, que debe tratarse antes de la aplicación de un adhesivo. Las muestras en la tabla 7 que tienen las designaciones de nombre de 40 producto comercial tanto en la columna de lado posterior como en la columna PF se proporcionan únicamente con fines comparativos. La mayor parte de las muestras de productos comparativos tienen valores de bloqueo que son inaceptables a las temperaturas mencionadas, siendo las únicas excepciones las combinaciones que implican 50 LTG702, que puede ser moderadamente aceptable desde un punto de vista de bloqueo, pero todavía tiene otras limitaciones. Las muestras con designaciones de una sola letra en la columna de lado posterior son muestras 45 preparadas tal como se comentó anteriormente en el presente documento, que tienen diversas formulaciones de recubrimiento de lado posterior correspondientes proporcionadas sobre las películas por lo demás comerciales designadas en la columna PF.

Tabla 7
Resultados de bloqueo de una hora para recubrimientos de recepción de adhesivo

Lado posterior	PF	°C	Bloqueo g/in	P-V
Rayoface®CPA	Rayoface®CPA	52	5,9±1,2	2,2±1,6
Rayoface®CPA	Rayoface®CPA	60	5,6	1,1
U	Rayoface®CPA	52	4,3	0,4
V	Rayoface®CPA	52	2,9	0,8
W	Rayoface®CPA	52	2,8	0,6
X	Rayoface®CPA	52	2,9	0,5
50 LTG702	Rayoface®CPA	52	5,1	0,3
U	Rayoface®CPA	60	5,7	0,3
V	Rayoface®CPA	60	3,3	0,7
W	Rayoface®CPA	60	3,3	0,5
X	Rayoface®CPA	60	3,4	0,5
50 LTG702	Rayoface®CPA	60	6,8	0,9
50 LL534 II	50 LL534 II	52	9,6±0,6	11,4±2,7
50 LL534 II	50 LL534 II	60	13,1±0,7	17,7±5,1
N	50 LL534 II	52	6,1	0,6
P	50 LL534 II	52	6,5	0,5
Q	50 LL534 II	52	8,0	0,7
N	50 LL534 II	60	7,9	0,9
P	50 LL534 II	60	8,3	0,5
Q	50 LL534 II	60	9,9	0,9
N	Clear PSA4	52	3,8	0,8
P	Clear PSA4	52	3,9	0,9
Q	Clear PSA4	52	5,1	1,1
U	Clear PSA4	52	4,0	2,6
V	Clear PSA4	52	3,9	2,5
W	Clear PSA4	52	3,9	1,7

Tabla 7 (cont.)

X	Clear PSA4	52	4,2	2,0
50 LTG702	Clear PSA4	52	6,0	6,7
N	Clear PSA4	60	4,9	1,5
P	Clear PSA4	60	4,7	1,2
Q	Clear PSA4	60	6,9	1,7
U	Clear PSA4	60	6,1	7,2
V	Clear PSA4	60	5,1	4,9
W	Clear PSA4	60	4,8	3,6
X	Clear PSA4	60	5,6	5,2
Y	Clear PSA4	60	5,7	5,8
Z	Clear PSA4	60	6,0	7,7
50 LTG702	Clear PSA4	60	22,2	83,3

Es preferible que el valor de P-V sea de menos del valor de bloqueo promedio. Con tan sólo un par de excepciones, todas las filas sombreadas tienen recubrimientos de recepción de adhesivo que están sobre películas de etiqueta comercialmente disponibles y tienen un valor de P-V que es mayor que el valor de bloqueo promedio. Aunque el recubrimiento de recepción de adhesivo en 50 LTG702 dio un rendimiento de bloqueo aceptable con Rayoface® CPA, otro ejemplo mostrará que este recubrimiento se vuelve turbio durante la pasteurización. Además, Rayoface® CPA tiene normalmente una superficie de impresión inferior en comparación con Clear PSA4, ya que CPA requiere tratar la superficie de impresión antes de la aplicación de la tinta con el fin de obtener una adhesión de tinta satisfactoria, lo que también aumenta las tendencias al bloqueo.

- 5 La formulación "U" demostró resultados de bloqueo aceptables a 52°C para todas las caras de impresión sometidas a prueba, pero no a 60°C con Clear PSA4. Aunque esta formulación puede no ser el mejor candidato en todas las aplicaciones, puede ser funcional para algunas superficies que pueden imprimirse o incluso con la cara de impresión de Clear PSA4, siempre que los rollos se mantengan fríos, como es la práctica actual para algunas películas comercialmente disponibles existentes. También debe observarse que si el recubrimiento de lado posterior de 50 LL534 II se bloquea a la cara de impresión de Clear PS A4 a 52°C o 60°C, las dos superficies pueden soldarse entre sí y no pueden separarse sin destruir la película. Las muestras de Clear PSA4 que se sometieron a prueba frente a los recubrimientos de recepción de adhesivo N, P y Q se habían expuesto a condiciones de sala caliente (52°C) durante 24 horas antes de la prueba de bloqueo. Todas las demás muestras de Clear PSA4 se bloquearon a superficies de prueba en el plazo de dos semanas desde el recubrimiento y se mantuvieron a temperaturas ambientales (<30°C). La tabla 7 ilustra que la fuerza de pelado media (bloqueo) para las muestras envejecidas en condiciones ambientales no cambia mucho con respecto a las muestras envejecidas en sala caliente, pero el valor de P-V sí que aumenta considerablemente.

Ejemplo 7

- 25 Este ejemplo demuestra que las estructuras de película recubierta por los dos lados realizadas según la presente invención pueden mantener una buena transparencia tras la exposición a agua en ebullición y/o alta presión de 52 kg/cm² (750 psi). Se tomaron muestras para las mediciones de turbidez a alta presión a partir de muestras sometidas a prueba tras pelarse en la prueba de bloqueo de una hora (60°C).

- 30 La figura 3 respalda la conclusión de que las estructuras realizadas según esta invención (concretamente estructuras realizadas con las formulaciones de recubrimiento de lado posterior V, W y X de la tabla 6 anterior, recubiertas sobre la superficie de recepción de adhesivo y el recubrimiento de cara de impresión del ejemplo 1 en la superficie opuesta) demuestran todas ellas <3% de turbidez inicialmente, tras la inmersión en agua en ebullición durante diez minutos, y tras estar en una prensa a aproximadamente 52 kg/cm² (50 psi) y 60°C durante una hora. La superficie de recepción de adhesivo del producto comparativo 50 LTG702 (que tenía el mismo recubrimiento de cara de impresión que el ejemplo 1) no tenía una turbidez aceptable tras la exposición a agua en ebullición. El producto

comparativo Rayoface® CPA sí que resistió la exposición a agua caliente, pero la estructura recubierta por un lado también mostró >3% de turbidez tras exponerse a alta presión a 60°C. Tanto el agua caliente como la alta presión degradaron intensamente el aspecto del producto comparativo 50 LL534 II.

Ejemplo 8

- 5 Este ejemplo demuestra el beneficio de usar los recubrimientos de lado posterior de esta invención sobre la superficie de lado posterior de recepción de adhesivo, junto con una capa de imprimación catiónica para prevenir el rizado inducido por fusión en caliente. Las capas de imprimación, tales como las dadas a conocer por Steiner, *et al.* (patente estadounidense n.º 4.214.039), y los polímeros catiónicos, tales como los descritos por McGee (patente estadounidense n.º 6.596.379), cuando se usan como capas de imprimación, pueden ser especialmente eficaces en la prevención del rizado inducido por adhesivos de fusión en caliente. En cambio, se encontró que un polímero amino-funcional que está aniónicamente estabilizado, tal como NeoCryl XK-90, era ineficaz como capa de imprimación, para inhibir el rizado inducido por adhesivos de fusión en caliente. A continuación se proporciona una descripción detallada de diversas capas de imprimación y del método de aplicación. Las capas de imprimación preferidas, tal como se describe a continuación, pueden inhibir eficazmente el rizado, al tiempo que no afectan adversamente a la interacción en superficie o unión entre adhesivos y la superficie de recepción de adhesivo. Las capas de imprimación también son resistentes a la degradación debida a la pasteurización.

Composición de capa de imprimación 8-1

Esta capa de imprimación catiónica se prepara mezclando los siguientes componentes:

	Agua corriente (para sólidos al 10%)	12806 g
20	Genapol UD 050 (para un 0,15% global) (Clariant Corp.)	27 g
	Hexyl Cellosolve (para un 0,25% global) (Union Carbide)	45 g
	Imicure EMI-24 al 10%, pH 7,5 (2 phr) (Air Products)	353 g
	R1117 XL (37%, 100 phr) (W.R. Grace)	4769 g

- 25 La disolución al 10% de Imicure EMI-24 se prepara mezclando 190 g de Imicure EMI-24 (Air Products) con 1626 g de agua. Tras disolverse completamente el imidazol en el agua, se añaden 84 gramos de ácido acético glacial a la mezcla. El pH resultante está normalmente cerca de 7,5. La capa de imprimación puede aplicarse preferiblemente a velocidades de entre 125 y 175 fpm usando un cilindro de tipo offset, saliendo de una línea de contacto sumergida, entre el cilindro de caucho suave y un cilindro de grabado 200-Quad. La temperatura del horno de capa de imprimación se establece normalmente a aproximadamente 82°C. El peso de recubrimiento cuando se aplica de esta manera es de aproximadamente 0,15 g/m². Esta capa de imprimación puede usarse bajo el recubrimiento sobre la superficie de recepción de adhesivo y/o debajo de un recubrimiento de cara de impresión, tal como el recubrimiento de cara de impresión descrito en el ejemplo 1. El recubrimiento de cara de impresión puede aplicarse usando una recubridora con rodillo de recubrimiento inferior de grabado inverso-directo equipada con un cilindro de grabado 95-Quad.

Composición de capa de imprimación 8-2

Esta capa de imprimación catiónica se prepara mezclando los siguientes componentes, según Steiner *et al.* (patente estadounidense 4.214.039):

	Polyment® NK7000 (50%, 100 phr, Nippon Shokubai)	926 g
	Agua (para sólidos al 22%)	1581 g
40	Epomin® P-1050 al 10% ajustado a pH 6,8 con ácido acético glacial (4,5 phr)	208 g
	Hexyl Cellosolve (Union Carbide)	87 g
	Daubond® 42X6311 (53%, 49 phr, Daubert Chemical Co., Inc.)	428 g

- 45 Tras agitar la mezcla anterior durante 24 horas, pueden disolverse sólidos de recubrimiento a aproximadamente el 10% con agua y ajustarse la concentración final de Hexyl Cellosolve® hasta aproximadamente el 0,5%. Entonces puede aplicarse esta capa de imprimación de la misma manera que la capa de imprimación 8-1. Normalmente el peso de recubrimiento de esta capa de imprimación puede ser de entre 0,15 y 0,25 g/m².

Composición de capa de imprimación 8-3

- 50 Esta capa de imprimación aniónicamente estabilizada tiene la siguiente composición. El peso de recubrimiento objetivo para esta capa de imprimación puede ser de aproximadamente 0,1 g/m² y también puede aplicarse de la misma manera que la capa de imprimación 8-1:

Agua corriente (para sólidos al 10%)	11644 g
NeoCryl XK-90 (sólidos al 45%, 100 phr) (DSM NeoResins)	3333 g
Hexyl Cellosolve (0,15%) (Union Carbide)	23 g

5 La tabla 8 muestra la cantidad de rizado que se indujo en diferentes estructuras de muestra tras una semana de acondicionamiento ambiental en la prueba de rizado de fusión en caliente. Las cuatro primeras filas son ejemplos comparativos.

Tabla 8

Medición de rizado inducido por fusión en caliente

Lado posterior	Capa de imprimación de lado posterior	Cara de impresión	Rizado neto (mm)
Sin recubrir	Ninguna	Clear PSA4	+15,3
50 LL534 II	Ninguna	50 LL534 II	+7,2
50 LTG702	8-3	Véase el ejemplo 1	+10,5
50 LTG702	Ninguna	Véase el ejemplo 1	+15,5
W	Ninguna	Véase el ejemplo 1	+13,5
Y	8-1	Véase el ejemplo 1	-0,8
Z	8-2	Véase el ejemplo 1	-1,0
V	8-3	Véase el ejemplo 1	+8,5

10 La tabla 8 ilustra que la única diferencia entre las muestras V, W, Y y Z son las capas de imprimación usadas en la superficie de recepción de adhesivo. Los recubrimientos superiores sobre las superficies de recepción de adhesivo fueron todos iguales. Sólo las muestras que se recubrieron y que tenían capas de imprimación catiónicamente estabilizadas proporcionaron resultados de rizado aceptables. Los ejemplos recubiertos y sin recubrir de las cuatro primeras muestras de película comercialmente disponibles, comparativas, proporcionaron todos niveles de rizado inaceptables.

15 Ejemplo 9

20 La tabla 9 ilustra la fuerza de pelado para un adhesivo sensible a la presión basado en agua, retirable (PS-8120 HV, de Rohm & Haas), aplicado a 21 g/m², que se encuentra a un peso de recubrimiento de adhesivo mayor que en el ejemplo 2, que se aplicó a 18,5 g/m². En este ejemplo, se aplicaron recubrimientos de lado posterior a la superficie de recepción de adhesivo de 196 LL B2, de ExxonMobil Films, a de 0,3 a 0,4 g/m². Al peso de adhesivo superior de este ejemplo 9, un valor de pelado deseable tras 24 horas en condiciones tropicales es de entre 170 g y 227 g/25,4 mm (6 y 8 onzas/pulgada).

Tabla 9

Recubrimiento superior de lado posterior	Capa de imprimación de lado posterior	Pelado SS de 24 h Condiciones ambientales (onzas/ pulgada)	Pelado SS de 24 h 38°C/HR del 95% (onzas/ pulgada)
50 LL534II	Ninguna	8,8	5,9
U	Ninguna	9,5	8,0
W	Ninguna	9,5	6,4 AFB
Y	8-1	9,2	6,4

25 La muestra W tiene una razón de EAA/AZC de 7,6, a diferencia de una razón de aproximadamente 9,9 para la muestra H en el ejemplo 2. "AFB" en los resultados para la muestra W significa "fallo de adhesivo en lado posterior". El recubrimiento de recepción de adhesivo sin capa de imprimación de la muestra W perdió el anclaje a la superficie de impresión de etiqueta, en condiciones tropicales. Sin embargo, con una capa de imprimación por debajo del recubrimiento de lado posterior (los recubrimientos de lado posterior para W y Y son iguales), pueden obtenerse valores de pelado deseables para el adhesivo retirable sin que el recubrimiento pierda el anclaje al sustrato. La muestra Y tenía aproximadamente el mismo valor de pelado que la muestra W, pero en la muestra Y, la separación de pelado se produjo de manera más deseable en la superficie de contacto adhesivo-superficie de prueba, en vez de en la superficie de contacto recubrimiento-sustrato. Dicho de otro modo, la prueba predice que un recubrimiento de lado posterior según esta invención, tal como la muestra Y, será menos probable que la muestra W que deje adhesivo no deseado sobre el artículo etiquetado tras la retirada de una etiqueta temporal.

35 La muestra U, que contiene un insolubilizante polimérico, demostró un mejor anclaje al sustrato en condiciones tropicales que las otras muestras, incluso sin la capa de imprimación. Sin embargo, el ejemplo 8 sugiere que una capa de imprimación puede ser útil para prevenir el rizado inducido por adhesivo de fusión en caliente. Si, por motivos económicos, no se desea una capa de imprimación o si la película no va a usarse en una aplicación que

emplee adhesivos de fusión en caliente, entonces puede preferirse el sistema de la muestra U, que emplea el insolubilizante. Alternativamente, según la invención reivindicada, pueden introducirse pequeñas cantidades de un insolubilizante en una formulación de recubrimiento que se basa principalmente en un mineral coloidal resistente al agua, siempre que las propiedades de bloqueo no se vean comprometidas.

REIVINDICACIONES

1. Película polimérica recubierta que comprende:
 - a) un sustrato polimérico que incluye un primer lado y un segundo lado;
 - b) un recubrimiento de lado posterior sobre el segundo lado del sustrato, comprendiendo el recubrimiento de lado posterior:
 - 1) un ionómero que comprende desde el 50% en peso hasta el 98% en peso de uno o más monómeros libres de carbonilo seleccionados de un grupo que consiste en estireno, isómeros de metilestireno, isómeros de estireno halogenado, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, isómeros de etileno, propileno y butileno; y desde el 50% en peso hasta el 2% en peso de uno o más de un grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico y ácido itacónico; y
 - 2) partículas de un mineral coloidal resistente al agua, en las que un mineral resistente al agua es uno que, después de haberse aplicado como componente de una composición de recubrimiento a un sustrato y haberse secado, no volverá a ionizarse fácilmente en presencia de agua, en las que una mayoría en peso de las partículas tienen un diámetro medio tridimensional no mayor de 0,1 micrómetros (0,1 micras), y en las que una mayoría en peso de las partículas no tienen un diámetro medio en ninguna dimensión de un sistema de coordenadas cartesianas x-y-z de menos de 0,0005 micrómetros (0,0005 micras), en las que la forma general de cada una de las partículas es esférica o cúbica, y en las que las partículas comprenden desde el 25% en peso hasta el 55% en peso del recubrimiento de lado posterior cuando se secan; y
 - c) un recubrimiento de lado frontal sobre el primer lado del sustrato, en el que el recubrimiento de lado frontal puede imprimirse.
2. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el recubrimiento de lado posterior comprende adicionalmente:
 - 3) un agente reticulante.
3. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el ionómero es un ionómero autorreticulante.
4. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el ionómero comprende desde el 30% en peso hasta el 80% en peso del peso del recubrimiento de lado posterior cuando el recubrimiento de lado posterior está seco.
5. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el mineral coloidal resistente al agua comprende un componente mineral que es resistente al agua cuando está seco.
6. Película polimérica recubierta según la reivindicación 5, en la que al menos una mayoría en peso del componente mineral comprende silicón y oxígeno.
7. Película polimérica recubierta según la reivindicación 2, en la que el agente reticulante comprende un agente reticulante reactivo con carboxilo, en la que el agente reticulante reactivo con carboxilo comprende al menos uno de compuestos metálicos de coordinación, aziridina, isocianato, resina epoxídica y derivados de silano, y en la que el agente reticulante reticula desde el 5% en peso hasta el 35% en peso de los grupos ácidos presentes en el ionómero.
8. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el recubrimiento de lado posterior comprende adicionalmente un agente de insolubilización, en la que el agente de insolubilización comprende una dispersión polimérica aniónica acuosa que incluye al menos una de una amina reactiva con carbonilo y un grupo funcional hidrazina.
9. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que el mineral coloidal resistente al agua comprende al menos uno de sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, fluorosilicato de sodio y magnesio, hectorita de sodio sintética, bentonita blanca, montmorillonita, polifosfatos alcalinos, talco, sales de silicato alcalino, vidrio soluble, sílice tratada en superficie, alúmina tratada en superficie, dióxido de titanio tratado en superficie, carbonato de calcio tratado en superficie y talco tratado en superficie.
10. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que al menos uno del primer lado y el segundo lado del sustrato polimérico se trata con un tratamiento de superficie seleccionado de un grupo que consiste en tratamiento con llama, tratamiento con plasma y tratamiento de corona, en la que el al menos uno del primer lado y el segundo lado del sustrato polimérico se trata antes de imprimir o antes de aplicar un recubrimiento al primer lado o al segundo lado del sustrato polimérico.

- 5
11. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, que comprende además una capa de imprimación situada entre el sustrato polimérico y el recubrimiento de lado posterior.
 12. Película polimérica recubierta según la reivindicación 1, en la que la razón de % en peso de ionómero con respecto a % en peso de las partículas del mineral coloidal resistente al agua en el recubrimiento de lado posterior cuando está seco es de al menos 1:1.
 13. Película polimérica recubierta según la reivindicación 7, en la que la razón de % en peso de agente de insolubilización con respecto a % en peso de las partículas del mineral coloidal resistente al agua en el recubrimiento de lado posterior cuando está seco está dentro de un intervalo de desde 0,25:1 hasta 2,5:1.

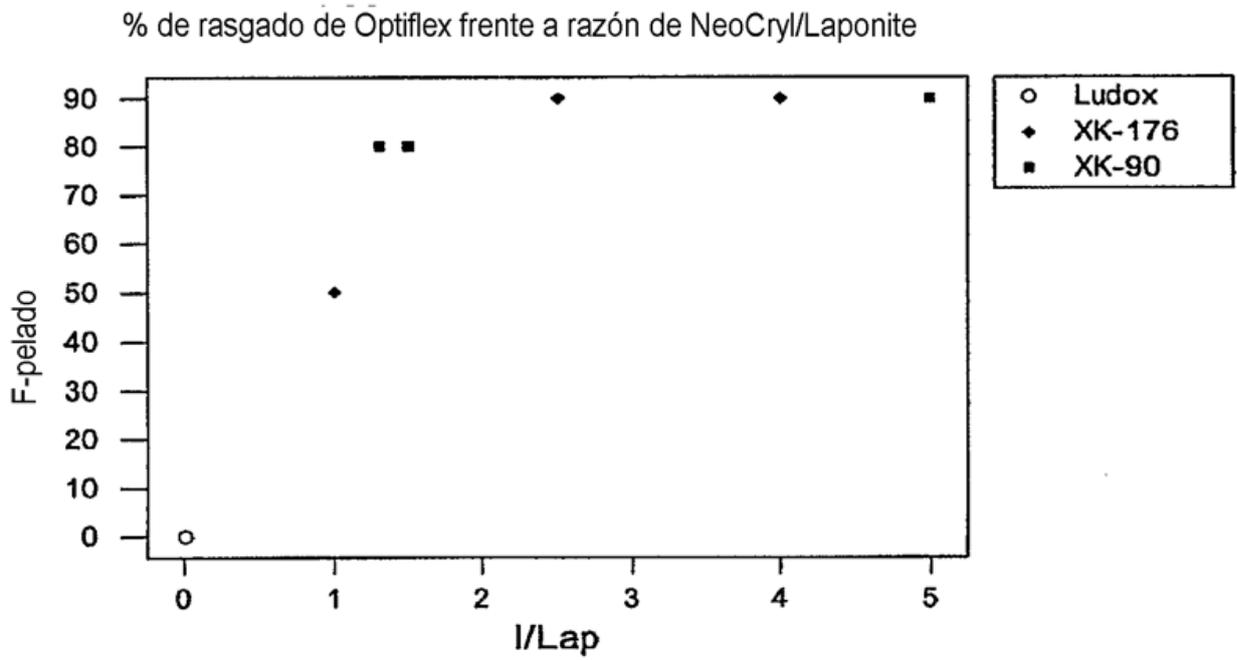


FIGURA 1

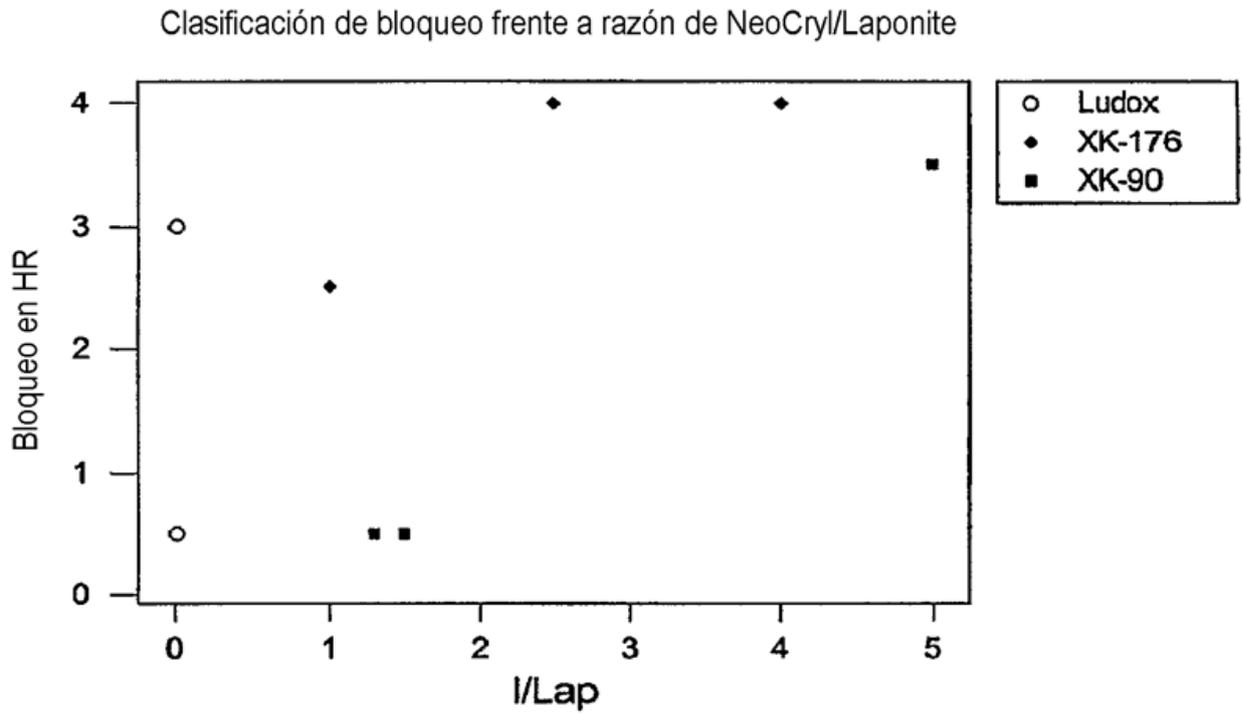


FIGURA 2

Figura 3

