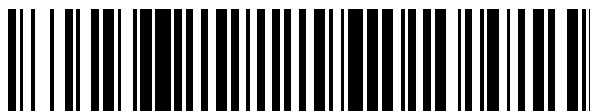


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 229**

51 Int. Cl.:

**B32B 7/12** (2006.01)

**C09D 133/06** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

**C08F 220/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/US2013/031161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14070230**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13716880 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2914425**

54 Título: **Adhesivo aplicable en frío resistente al lavado para el etiquetado de prendas de vestir y adornos**

30 Prioridad:

**31.10.2012 US 201261720425 P**

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

**21.02.2019**

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)  
150 North Orange Grove Blvd.  
Pasadena, CA 91103, US**

72 Inventor/es:

**CHIAO, YI-HUNG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 701 229 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

Adhesivo aplicable en frío resistente al lavado para el etiquetado de prendas de vestir y adornos

**Antecedentes**

Esta invención se refiere en general a formulaciones adhesivas reticulables.

- 5 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2011/0289647 describe etiquetas sensibles a la presión; y el Documento de Patente de los EE.UU de Número US 7309731 describe composiciones de revestimiento receptivas de tinta

10 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.648.425 A describe un adhesivo acrílico sensible a la presión que comprende el producto de reacción de a) una mezcla de acrilatos de alquilo superior e inferior que comprende i) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo superior con un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 18 a aproximadamente 26 átomos de carbono, y ii) de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 50 % en peso de al menos un acrilato de alquilo inferior con un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, b) al menos un monómero fuertemente polar copolimerizable con los acrilatos de alquilo superior e inferior presentes en una cantidad de hasta el 5 por ciento en peso, en donde la suma de a) y b) es igual al 100 por ciento, y de aproximadamente el 0,005 a aproximadamente el 1,0 por ciento en peso de la suma de a) y b) de un agente de reticulación seleccionado del grupo que consiste en amidas de aziridina multifuncionales, iones metálicos, cetonas aromáticas mono-etilénicamente insaturadas, halometil-s-triazinas sustituidas con cromóforos, acrilatos multifuncionales, metacrilatos multifuncionales, benzofenonas, acetofenonas, silanos y mezclas de los mismos, en donde el adhesivo es amorfo y en donde el adhesivo es pegajoso a temperatura ambiente. El Documento de Patente de Número JP H10-330722 A describe una composición adhesiva que comprende un copolímero acrílico que comprende un (met)acrilato de alquilo de 2-14C y un monómero vinílico carboxílico, una resina pegajosa que es un éster de colofonia polimerizado con un punto de reblandecimiento de 120 a 160°C y un valor de hidroxilo de 15 a 80 mg de KOH/g, y un agente de reticulación que es una combinación de un compuesto de isocianato con un compuesto de aziridina.

- 25 Diversas realizaciones ejemplares descritas en la presente invención se refieren a adhesivos reticulables sensibles a la presión para unir etiquetas, adornos, etc. sobre superficies de prendas de vestir tales como tejidos o ropa; y para laminados o productos decorados preparados mediante la unión de una primera capa de una etiqueta o adorno a una segunda capa de tejido u otras superficies de objetos usando dicho adhesivo reticulable sensible a la presión. Las realizaciones en la presente invención se refieren específicamente a etiquetas y adornos tales como aquellos para su uso con tejidos sensibles al calor o que son difíciles de etiquetar o para proporcionar adornos o efectos decorativos.

30 Diversas realizaciones ejemplares descritas en la presente invención se refieren a una composición adhesiva sensible a la presión, que comprende:

- 35 (A) de 10 partes en peso a 100 partes en peso de una primera resina acrílica que tiene del 1 % al 10 % en peso de la primera resina acrílica de un monómero etilénicamente insaturado con un sustituyente hidroxilo, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo;

(B) de 0 partes en peso a 90 partes en peso de una segunda resina acrílica que tiene del 1 % al 10 % en peso de la segunda resina acrílica de un monómero etilénicamente insaturado con un grupo carboxilo, por ejemplo, ácido acrílico, en donde las partes en peso se basan en el peso total de la primera resina acrílica y de la segunda resina acrílica en la composición,

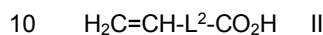
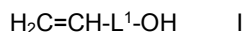
- 40 (C) un agente de reticulación de poliisocianato; y

(D) un agente de reticulación de poliaziridina o un agente de reticulación de poliepoxi.

45 En diversas realizaciones, el adhesivo reticulable sensible a la presión comprende de 10 partes en peso a 90 partes en peso de la primera resina acrílica; y de 10 partes en peso a 90 partes en peso de la segunda resina acrílica. Las cantidades de la primera y segunda resinas acrílicas se ajustan de modo que el adhesivo contenga el monómero etilénicamente insaturado con un sustituyente hidroxilo y el monómero etilénicamente insaturado con el grupo carboxilo en una relación de 10:1 a 0,5:1, de 5:1 a 1:1, o de 3:1 a 1:1. El adhesivo puede contener el monómero etilénicamente insaturado con un sustituyente hidroxilo y el monómero etilénicamente insaturado con el grupo carboxilo en una relación de 2:1.

50 En diversas realizaciones, el monómero etilénicamente insaturado con un grupo carboxilo se selecciona del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, un anhídrido etilénicamente insaturado de un ácido dicarboxílico, un monoéster de alquilo de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, y mezclas de los mismos. El monómero etilénicamente insaturado con el grupo carboxilo puede ser ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, sales de los mismos, o mezclas de los mismos.

Según la presente invención, los adhesivos reticulables comprenden al menos un primer polímero que contiene un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un éster de alquilo de ácido acrílico, un éster de alquilo de ácido metacrílico, un éster de un ácido carboxílico y un alcohol insaturado, y mezclas de los mismos; un segundo monómero etilénicamente insaturado opcional seleccionado del grupo que consiste en un monómero de olefina, un monómero vinilaromático, y mezclas de los mismos; y del 1 % al 10 % en peso de al menos un polímero de un monómero polar con un grupo reactivo. Según la presente invención, el monómero polar con un grupo reactivo se selecciona del grupo que consiste en un monómero de fórmula I y una mezcla de monómero de fórmula I y un monómero de fórmula II:



en donde  $\text{L}_1$  y  $\text{L}_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un enlace directo y un grupo alquileo de fórmula  $-(\text{CH}_2)_m-[\text{X}-(\text{CH}_2)_n]_o-$ ;

X está ausente o es un grupo seleccionado del grupo que consiste en  $-\text{CHR}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{NHCO}-$ , y  $-\text{NHCO}_2-$ ;

15 m se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2, 3, y 4;

n se selecciona del grupo que consiste en 0, 1, 2, 3, y 4; y

o es de 0 a 10,

Según la presente invención, el adhesivo reticulable contiene un primer agente de reticulación multifuncional con al menos dos anillos epóxido o al menos un anillo epóxido y al menos un anillo de aziridina; y un segundo agente de reticulación multifuncional con al menos dos grupos isocianato.

En diversas realizaciones, el adhesivo reticulable comprende un primer polímero que es un producto de reacción del primer monómero etilénicamente insaturado; el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional; y el monómero de fórmula I; y un segundo polímero que es un producto de reacción del primer monómero etilénicamente insaturado; el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional; y el monómero de fórmula II. El monómero de fórmula I puede ser un monómero de acrilato de hidroxialquilo, alcohol vinílico, o alcohol alílico. El monómero de fórmula II puede ser ácido acrílico o ácido metacrílico.

En realizaciones generales, el adhesivo reticulable sensible a la presión puede incluir un primer agente de reticulación multifuncional que es un éster de un compuesto polihidroxiado y ácido 3-(2-metil-1-aziridina) propiónico, tal como un triéster de pentaeritritol o trimetilolpropano y ácido 3-(2-metil-1-aziridina) propiónico. En realizaciones generales, el primer agente de reticulación multifuncional puede ser un éster de un compuesto polihidroxiado y ácido 3-(2-metil-1-aziridina) propiónico, 1,1'-(1,3-fenilendicarbonil) bis[2-metil aziridina]; 2,2,4-trimetiladipoil bis[2-etil aziridina], 1,1'-azelaoil bis[2-metil aziridina], o una mezcla de los mismos.

El adhesivo reticulable sensible a la presión también contiene un diisocianato, un triisocianato, o un poliisocianato como un segundo agente de reticulación. El segundo agente de reticulación puede ser un oligómero terminado en isocianato de un diisocianato y un compuesto dihidroxilado o un compuesto de diamina, donde el oligómero contiene de 2 a 10 restos derivados de diisocianato. En algunas realizaciones, el oligómero contiene de 3 a 5 restos de diisocianato. En algunas realizaciones, el segundo agente de reticulación multifuncional se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de tolueno, bis(4-isocianato fenil)metano, bis(4-isocianato hexil)metano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, oligómeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

En diversas realizaciones, el adhesivo reticulable sensible a la presión contiene al menos un primer polímero que contiene del 1 % al 10 % en peso de una mezcla del monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II; donde el monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II están presentes en al menos un polímero en una relación de 10:1 a 0,5:1. En diversas realizaciones, el monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II están presentes en al menos un polímero en una relación de 5:1 a 1:1. En algunas realizaciones, el monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II están presentes en al menos un polímero en una relación de 3:1 a 1:1. En ciertas realizaciones, el monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II están presentes en al menos un polímero en una relación de 2:1.

En diversas realizaciones, el primer agente de reticulación multifuncional y el segundo agente de reticulación multifuncional se usan en una relación que varía de 100:1 a 0,1:1. El primer agente de reticulación multifuncional y el segundo agente de reticulación multifuncional se pueden usar en una relación que varía de 40:1 a 0,5:1. En algunas realizaciones, el primer agente de reticulación multifuncional y el segundo agente de reticulación multifuncional se usan en una relación de 25:1 a 0,1:1. El primer agente de reticulación multifuncional y el segundo agente de reticulación multifuncional se pueden usar en una relación de 13:1 a 0,2:1.

A la luz de la necesidad actual de adhesivos lavables mejorados para unir etiquetas y adornos a tejidos de prendas de vestir que incluyen tejidos para prendas de vestir que son sensibles al calor o que pueden ser difíciles de etiquetar

y/o embellecer o de proporcionar efectos decorativos a los mismos, se presenta un breve resumen de varias realizaciones ejemplares. También existe una necesidad en el mercado de un adhesivo lavable mejorado para su uso en una etiqueta y en un adorno que no deje una marca de calor o "halo" (por ejemplo, un área oscura alrededor de donde se aplica el efecto decorativo o adorno) cuando se aplica a un tejido. En el siguiente resumen se pueden hacer algunas simplificaciones y omisiones, que pretenden resaltar e introducir algunos aspectos de las diversas realizaciones ejemplares, pero sin limitar el alcance de la invención. En las últimas secciones se muestran las descripciones detalladas de una realización ejemplar adecuadas para permitir al experto en la técnica hacer y usar los conceptos de la invención.

La descripción actual está dirigida a adhesivos reticulables sensibles a la presión que contienen polímeros acrílicos que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos que se pueden usar en etiquetas, efectos decorativos, y adornos para tejidos. El adhesivo reticulable sensible a la presión descrito en la presente invención se usa en una realización como un componente de una etiqueta, de un efecto decorativo, y/o de un adorno para tejidos que son sensibles al calor o que pueden ser difíciles de etiquetar. La presente invención no deja una marca de calor o "halo" en el tejido o sobre la superficie después del etiquetado. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la presente invención cuando se usa en una etiqueta, en un efecto decorativo, y/o en un adorno proporciona una aplicación más fácil y rápida de la etiqueta y/o del adorno a un sustrato. Además, permite una aplicación posterior de la etiqueta y/o del adorno en el proceso de fabricación y aplicación, lo que significa que la etiqueta/adorno se puede aplicar a un sustrato deseado más adelante en la cadena de suministro o en el mercado secundario. Además, las etiquetas y/o adornos que usan el adhesivo actualmente expuesto se pueden usar en la técnica para diversos motivos, tales como, pero no limitados al recubrimiento de un tejido mal etiquetado, al reetiquetado, y/o a la personalización. Además, las etiquetas y/o los adornos que usan el adhesivo de la presente invención permiten una aplicación sin juntas que no requiere costura ni penetración en el tejido. Las etiquetas y/o los adornos de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de tejidos, tales como, pero no limitados a, ropa exterior, superficies repelentes al agua duraderas, nombres y números, rendimiento/DWR (por sus siglas en inglés), accesorios, cuero, tejido vaquero, y calzado. Las etiquetas y/o los adornos también pueden usar estructuras que son difíciles de aplicar por calor o por alta presión, tales como etiquetas en forma de cúpula, cuentas, brillos, cristales, piedras, láminas holográficas, y laminados, y prendas con encajes integrados y accesorios accionados mediante batería.

En diversas realizaciones, los polímeros acrílicos que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos incluyen copolímeros o terpolímeros que contienen unidades monoméricas no funcionales en combinación con unidades monoméricas adicionales que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos. Las unidades monoméricas no funcionales pueden ser ésteres de alquilo de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Los ésteres de alquilo de ácido acrílico o de ácido metacrílico pueden tener grupos alquilo que contienen de 1 a 12 átomos de carbono. En diversas realizaciones, los ésteres de alquilo de ácido acrílico o de ácido metacrílico pueden ser ésteres metílicos, etílicos, n-propílicos, isopropílicos, n-butílicos, isobutílicos, hexílicos, n-octílicos, o 2-etilhexílicos. Las unidades monoméricas no funcionales pueden opcionalmente comprender además un éster de un ácido carboxílico saturado o insaturado de C1 a C12 y un alcohol insaturado, tal como acetato de vinilo. Las unidades monoméricas no funcionales pueden opcionalmente contener además un monómero no funcional etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un monómero de olefina, tal como etileno, propileno, o isobutileno; un monómero vinilaromático, tal como estireno o viniltolueno; o mezclas de los mismos.

Los polímeros acrílicos que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos contienen adicionalmente unidades monoméricas que tienen grupos funcionales con átomos de hidrógeno activos. Los monómeros pueden ser monofuncionales o polifuncionales. Estos grupos funcionales incluyen grupos hidroxilo, solos o en combinación con grupos carboxilo. Monómeros con funcionalidad carboxilo útiles incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, y ácido crotonico. Monómeros con funcionalidad hidroxilo útiles incluyen metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroximetilo, metacrilato de hidroximetilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxiamilo, metacrilato de hidroxiamilo, acrilato de hidroxihexilo, y metacrilato de hidroxihexilo. Monómeros con funcionalidad hidroxilo útiles adicionales incluyen monoésteres acrílicos o metacrílicos de poli(alquilen glicol) y monoésteres vinílicos o alílicos de poli(alquilen glicol).

Polímeros de base acrílica con funcionalidad hidroxilo que están disponibles comercialmente y que se pueden usar en el adhesivo reticulable sensible a la presión descrito en la presente invención incluyen:

Duro-Tak 87-2287 (un adhesivo sensible a la presión acrílico de acetato de vinilo no reticulado con funcionalidad hidroxilo),

Duro-Tak 87-2516 (un adhesivo reticulado con funcionalidad hidroxilo), y

Duro-Tak 87-2510 (un adhesivo no reticulado con funcionalidad hidroxilo).

Polímeros de base acrílica con funcionalidad carboxilo que están disponibles comercialmente y que se pueden usar en el adhesivo reticulable sensible a la presión descrito en la presente invención incluyen:

Duro-Tak 87-2852 (un adhesivo sensible a la presión de base acrílica reticulado con funcionalidad carboxilo),

Duro-Tak 87-2196 (un adhesivo reticulado con funcionalidad carboxilo),  
 Duro-Tak 87-2296 (un adhesivo reticulado con funcionalidad carboxilo),  
 Duro-Tak 87-2194 (un adhesivo reticulado con funcionalidad carboxilo),  
 Duro-Tak 87-2353 (un adhesivo no reticulado con funcionalidad carboxilo), y

5 Duro-Tak 87-2154 (un adhesivo reticulado con funcionalidad carboxilo).

En algunas realizaciones, se puede usar un polímero adhesivo con funcionalidad hidroxilo y carboxilo en la misma cadena de polímero. Un polímero adecuado de este tipo podría contener monómeros de ácido acrílico y monómeros de acrilato de hidroxietilo. Un ejemplo de dicho adhesivo es Duro-Tak 87-2070 (un adhesivo reticulado con funcionalidad carboxilo e hidroxilo).

10 Los polímeros adhesivos comercializados con el nombre de Gelva Multipolymer Solution (GMS) son útiles para los adhesivos descritos en la presente invención. Gelva GMS 1151, por ejemplo, es un copolímero acrílico con funcionalidad hidroxilo diseñado para la reticulación de isocianatos. Otros adhesivos GMS útiles incluyen GMS 2999 (que contiene grupos carboxilo y un reticulante de quelato metálico). Los polímeros GMS contienen una o ambas funcionalidades hidroxilo y carboxilo, y se producen mediante polimerización por radicales libres en un disolvente orgánico. Los polímeros GMS tienen una Tg media de aproximadamente -30°C, y un peso molecular de aproximadamente 200.000 a 500.000 g/mol. Los polímeros GMS tienen una composición monomérica que contiene monómeros ácidos tales como ácido metacrílico y ácido acrílico; monómeros hidroxilo tales como acrilato de 2-etilhexilo; y monómeros no funcionales que incluyen acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, y acetato de vinilo.

20 En diversas realizaciones, el adhesivo reticulado sensible a la presión contiene sólo polímeros acrílicos que tienen grupos hidroxilo como los únicos grupos funcionales. En algunas realizaciones, el adhesivo reticulado sensible a la presión contiene un primer polímero acrílico con grupos hidroxilo como los únicos grupos funcionales y un segundo polímero acrílico con grupos carboxilo como los únicos grupos funcionales. Alternativamente, el adhesivo reticulado sensible a la presión contiene al menos un polímero acrílico con ambos grupos hidroxilo y grupos carboxilo como grupos funcionales.

25 En realizaciones que contienen un primer polímero acrílico con grupos hidroxilo como los únicos grupos funcionales y un segundo polímero acrílico con grupos hidroxilo como los únicos grupos funcionales, las cantidades relativas del primer polímero acrílico y del segundo polímero acrílico se pueden ajustar de modo que el adhesivo reticulado sensible a la presión tenga una relación molar deseada de grupos hidroxilo a grupos carboxilo. Por ejemplo, el adhesivo puede contener el primer polímero acrílico y el segundo polímero acrílico en cantidades que producen una relación molar de grupos hidroxilo a grupos carboxilo de 10:1 a 0,5:1, de 5:1 a 1:1, o de 3:1 a 1:1. Así, por ejemplo, un polímero acrílico que contiene un 5 % en moles de ácido acrílico y un polímero acrílico que contiene un 5 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo, donde los dos polímeros tienen pesos moleculares similares, se pueden combinar en cantidades aproximadamente equimolares para producir un adhesivo reticulado sensible a la presión con una relación molar de grupos hidroxilo a grupos carboxilo de 1:1. Un mol de un polímero acrílico que contiene un 5 % en moles de ácido acrílico, donde los dos polímeros tienen pesos moleculares similares, se puede combinar con dos moles de un polímero acrílico que contiene un 5 % en moles de acrilato de 2-hidroxietilo para producir un adhesivo reticulado sensible a la presión con una relación molar de grupos hidroxilo a grupos carboxilo de 2:1.

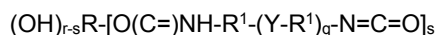
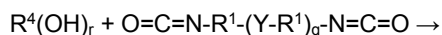
40 El adhesivo reticulado sensible a la presión contiene además una composición reticulado. La composición de reticulación contiene un poliisocianato que reacciona con grupos hidroxilo, y un segundo agente de reticulación con múltiples grupos aziridina o grupos epoxi que reaccionan mediante polimerización de apertura de anillo con grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo. El poliisocianato puede ser un diisocianato de fórmula III; un oligómero de fórmula IV derivado de la reacción entre un diisocianato y un diol o una diamina; o un triisocianato de fórmula V:



50 donde R<sup>1</sup> es un grupo alquileo divalente, un grupo cicloalquileo divalente, o un grupo aromático o heteroaromático mono- o bicíclico divalente; Y se selecciona del grupo que consiste en -O-, -S-, -CO<sub>2</sub>-, -CO-, -CONH-, -NHCO-, y -NHCO<sub>2</sub>-; R<sup>2</sup> es un grupo alquileo divalente o un grupo cicloalquileo divalente; X es -O- o -NH-; R<sup>3</sup> es un grupo alquileo trivalente, un grupo cicloalquileo trivalente, o un grupo aromático o heteroaromático mono- o bicíclico trivalente, o un grupo biuret, o un grupo isocianurato; q es entre 1 y 10; y p es entre 0 y 10, R<sup>r</sup> es un grupo alquileo multivalente, un grupo cicloalquileo multivalente, o un grupo aromático o heteroaromático mono- o bicíclico multivalente, o un grupo poliisocianurato; r es 4 y superior.

En diversas realizaciones, el poliisocianato puede ser un compuesto derivado de la reacción entre un polioliol que tiene

de 2 a 6 grupos -OH y un diisocianato de fórmula III:



5 donde R<sup>4</sup> es un grupo alquilo, cicloalquilo, o aromático multivalente, r y s son entre 2 y 6, y r-s es de 0 a 4. Poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de tolueno, bis(4-isocianato fenil) metano, bis(4-isocianato hexil) metano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, oligómeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Se pueden usar cualesquiera de los agentes de reticulación de poliisocianato conocidos. Procedentes de Bayer (Pittsburgh, Pensilvania), están disponibles un número de agentes de reticulación adecuados bajo la designación comercial general Desmodur®. Por ejemplo, Desmodur N 3300 es un isocianurato de diisocianato de hexametileno alifático, y Desmodur CB-75N es un diisocianato de tolueno oligomérico.

10 El segundo agente de reticulación puede ser generalmente una poliaziridina o un poliepóxido. Las poliaziridinas se derivan de las aziridinas que son compuestos de aminas trifuncionales que se pueden derivar de la etilenimina. Un ejemplo de una poliaziridina útil comercialmente disponible es NeoCryl CX 100 disponible de Avecia Resins, y este agente de reticulación se identifica como trimetilol-trisN(metilaziridinil) propionato. Otra aziridina polifuncional disponible comercialmente es Witcolink AZ-28 y 33 de Chemtura.

15 En realizaciones generales, la poliaziridina puede ser un triéster de pentaeritritol o trimetilolpropano y ácido 3-(2-metil-1-aziridina) propiónico; 1,1'-(1,3-fenilenodicarbonil) bis[2-metil aziridina], 2,2,4-trimetiladioil bis[2-etil aziridina]; 1,1'-Azelaolil bis[2-metil aziridina], y mezclas de los mismos. En las composiciones de revestimiento se pueden usar poliisocianatos alifáticos y aromáticos como agentes de reticulación.

20 También son útiles como agentes de reticulación compuestos epoxi (oxiranos), como alternativos a las poliaziridinas o en mezcla con las poliaziridinas. Compuestos epoxi adecuados incluyen, pero no se limitan a, epoxi bisfenol A modificado, por ejemplo, un éter diglicídico de bisfenol A, y resinas epoxi de epíclorhidrina. Otros compuestos epoxi reactivos incluyen resinas epoxi de fenol novolac, resinas epoxi de resorcinol, éteres de glicídilo o ésteres de glicídilo o aminas funcionalizadas con múltiples epoxi, resinas epoxi modificadas con elastómero.

25 En diversas realizaciones, la composición adhesiva sensible a la presión se prepara como una fórmula de una sola parte. El adhesivo reticulable sensible a la presión se prepara disolviendo el polímero o los polímeros adhesivos acrílicos en un vehículo solvente orgánico, por ejemplo, acetato de etilo, tolueno, hexano, heptano, alcoholes minerales, cetonas, con mezcla completa para producir una disolución que contiene del 20 % al 60 % de sólidos, o del 25 % al 54 % de sólidos. Mientras se continúa la mezcla del(de los) polímero(s) adhesivo(s) acrílico(s), se añade la composición reticulable. El adhesivo se puede entonces moldear y secar para formar una película adhesiva. La composición de reticulación contiene un poliisocianato, y un segundo agente de reticulación con múltiples grupos aziridina o grupos epoxi.

30 En diversas realizaciones descritas en la presente invención, el poliisocianato y el segundo agente de reticulación se añaden simultáneamente al(a los) polímero(s) adhesivo(s) acrílico(s). En otras realizaciones descritas en la presente invención, el poliisocianato y el segundo agente de reticulación se añaden al(a los) polímero(s) adhesivo(s) acrílico(s) por separado. En algunas realizaciones, el segundo agente de reticulación, es decir, el agente de reticulación con grupos epoxi, se añade al(a los) polímero(s) adhesivo(s) acrílico(s) antes de la adición del poliisocianato. Para los casos en los que el agente de reticulación con grupos epoxi se añade antes del poliisocianato, el poliepóxido ralentiza la reacción entre el poliisocianato y el(los) polímero(s) adhesivo(s). Además, a temperatura ambiente, el(los) polímero(s) adhesivo(s) reacciona(n) lentamente con el poliepóxido a temperatura ambiente, haciendo que la mezcla de adhesivo tenga una vida útil prolongada antes del curado cuando se almacena a temperatura ambiente. Por lo tanto, la mezcla de poliepóxido/polímero adhesivo se puede almacenar por un tiempo prolongado hasta que el usuario esté listo para usar la composición adhesiva. El componente de isocianato de la composición de reticulación se puede añadir luego, y el adhesivo se puede moldear en una película y curar con calor. Si el componente de isocianato se añade antes del poliepóxido, el(los) polímero(s) adhesivo(s) reaccionará(n) más rápidamente con el isocianato a temperatura ambiente, lo que hará que la mezcla de adhesivo tenga una vida útil más corta a temperatura ambiente.

35 El adhesivo descrito en la presente descripción se usa para adherir dos sustratos de prendas de vestir juntos. Los sustratos para prendas de vestir pueden ser de tejido, papel, cartón, madera, seda, polímero o cuero. En diversas realizaciones, los sustratos son tejidos de tela, de punto, o no tejidos, y otros materiales para etiquetas y adornos. Los tejidos pueden estar hechos a partir de fibras sintéticas o naturales. Tejidos naturales adecuados incluyen tejidos tricotados y tejidos hechos a partir de fibras de algodón, seda, lana, cuero, cáñamo, yute, lino, o mezclas de los mismos. Tejidos sintéticos adecuados incluyen tejidos tricotados y tejidos hechos a partir de fibras de rayón, acetato, nailon, acrílico, poliéster, olefina, Spandex, Lastex, Kevlar, o mezclas de las mismas. Los tejidos pueden estar hechos a partir de mezclas de fibras naturales y sintéticas, por ejemplo, mezclas de poliéster y algodón. En varias realizaciones, el adhesivo se aplica a un lado de un primer sustrato. El primer sustrato puede ser una etiqueta o un material de adorno. En varias realizaciones, la etiqueta tiene un material impreso o un patrón tejido (el patrón puede ser simulado) sobre una primera superficie principal, es decir, la superficie del anverso de la etiqueta. El adhesivo se aplica luego a la segunda superficie principal de la etiqueta, es decir, la superficie del reverso de la etiqueta. La

superficie del reverso revestida con el adhesivo de etiqueta se aplica luego con presión a un segundo sustrato de tejido. Luego se deja que el adhesivo permanezca o se equilibre a temperatura ambiente.

La reticulación en la capa adhesiva tiene lugar por reacción entre los grupos hidroxilo en el polímero adhesivo acrílico y el agente de reticulación de poliisocianato; y por reacción entre los grupos carboxilo y/o hidroxilo en el polímero adhesivo acrílico y en el agente de reticulación de poliepóxido. Si uno o ambos sustratos de prendas de vestir están hechos a partir de fibras naturales o sintéticas con grupos hidroxilo libres, por ejemplo, algodón, el poliisocianato puede reaccionar adicionalmente con los grupos hidroxilo libres en el sustrato de tejido. En el laminado de tejido resultante, las capas de tejido se adhieren entre sí con una alta resistencia a la cizalladura y una superior resistencia al lavado.

Ejemplo de Referencia 1: Formulaciones adhesivas

Se prepararon una variedad de composiciones adhesivas, mostradas en la Tabla 1, según las enseñanzas de la presente descripción. Los adhesivos contenían una base adhesiva de Gelva Multipolymer Solution (GMS), que era GMS 1151; una mezcla de GMS 1151 y GMS 2999; o una mezcla de GMS 1151 y un plastificante inerte de benzoato en un diluyente de hexano/acetato de etilo. El diluyente proporciona reducción de la viscosidad, y permite la aplicación de una capa adhesiva más delgada y una medida más precisa de la composición. El adhesivo GMS-1151 tiene grupos funcionales hidroxilo, y el GMS-2999 tiene grupos funcionales carboxilo. El plastificante sólido pentaeritrol-4-benzoato se puede añadir en forma líquida mediante su disolución previa en MEK (por sus siglas en inglés).

Los polímeros GMS son copolímeros acrílicos funcionalizados que contienen ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, y hasta un 2 % en peso de acetato de vinilo. La mezcla de polímeros GMS contiene de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 8 % en peso de monómeros con funcionalidad hidroxilo y carboxilo, en una relación molar de monómeros con funcionalidad hidroxilo a monómeros con funcionalidad carboxilo de aproximadamente 2 o más. Las formulaciones contienen PZ-33 en combinación con XL-600 como una formulación de reticulación. El PZ-33, disponible de PolyAziridine, LLC, es un agente de reticulación de poliaziridina que es un triéster de pentaeritrol y ácido 3-(2-metil-1-aziridina) propiónico [Pentaeritrol Tris(3-(1-aziridinil) propionato)]. El XL-600, disponible de Perstorp como Easaqua™ XL-600, es un isocianurato de un diisocianato alifático que es un oligómero cíclico con aproximadamente tres unidades de diisocianato.

Tabla 1. Formulaciones adhesivas.

| Número de Adhesivo Sensible a la Presión (PSA) | Base de Adhesivo Sensible a la Presión (PSA) | XL-600 (%) | PZ-33 (%) | Relación PZ/XL | Relación 2999/1151 |
|--|--|------------|-----------|----------------|--------------------|
| 16-M   | 1151   | 0,63       | 7,81      | 12,50          | 0,00               |
| 16-N   | 1151   | 0,63       | 10,94     | 17,50          | 0,00               |
| 16-R   | 1151   | 0,74       | 9,53      | 12,84          | 0,00               |
| 16-S   | 1151   | 1,02       | 12,66     | 12,46          | 0,00               |
| 16-O   | 1151 + 2999                                  | 0,60       | 7,54      | 12,50          | 0,40               |
| 16-T   | 1151 + 2999                                  | 0,70       | 9,34      | 13,26          | 0,75               |
| 16-P   | 1151 + 2999                                  | 0,65       | 7,65      | 11,82          | 1,00               |
| 16-Q   | 1151 + Benzoato                              | 0,58       | 7,08      | 12,14          | 0,00               |

Ejemplo de Referencia 2: Resistencia al lavado del adhesivo

La resistencia al lavado de los adhesivos sensibles a la presión preparados según las enseñanzas de la presente descripción, específicamente 16-N, 16-O, y 16-T de la Tabla 1, se comparó con la resistencia al lavado de dos adhesivos acrílicos sensibles a la presión convencionales, Worthen PS 603P y AS-801 ambos se creían estar funcionalizados con carboxilo y no reticulados por poliisocianatos. Los adhesivos se usaron para preparar laminados de prueba de una etiqueta y un sustrato de tejido. El sustrato de tejido era un tejido de poliéster blanco o un tejido pesado de algodón blanco.

Las etiquetas eran etiquetas de poliéster 4800 TWT, satén de poliéster de borde tejido PFL 601 con etiquetas de impresión térmica Uniti®, o etiquetas de construcción de parche tejidas. Las etiquetas de tejido impresas pueden contener textos y un diseño gráfico en la cara frontal mediante impresión directa o por transferencia; las etiquetas tejidas tienen el diseño incorporado en el tejido. Los laminados se prepararon depositando una capa de adhesivo en el reverso de la etiqueta, poniendo en contacto el tejido sobre la superficie expuesta del adhesivo, y laminando la capa de tejido a temperatura ambiente bajo una placa de 38,1 cm x 31,8 cm (15" x 15") a una presión de entrada 551,58

## ES 2 701 229 T3

kPa (80 psi), que es una presión de placa de 107,55 kPa (15,6 psi), durante 15 s.

Los laminados resultantes luego se lavaron 5 veces en una lavadora de carga frontal a 333,15 K (140°F) y se secaron después de cada ciclo de lavado. Luego se examinaron los laminados en busca de signos de delaminación, pelado, o levantamiento de la etiqueta. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

- 5 El adhesivo de la serie 16, 16-N, mostró una pobre adherencia si se aplica a la etiqueta en una capa delgada, por ejemplo, aproximadamente ~25 g/m<sup>2</sup> de adhesivo. Como se ve en la Tabla 2, una capa delgada de adhesivo 16-N mostró poca resistencia a la delaminación durante los ciclos de lavado; sin embargo, la etiqueta aún permanecía unida al sustrato. Cuando se aplica en una capa más gruesa, por ejemplo, ~100 g/m<sup>2</sup> de adhesivo, todos los adhesivos 16-O, 16-N y 16-T permanecían firmemente unidos al sustrato. El cambio en la temperatura de secado de 90°C a 100°C causó poco o ningún cambio en la resistencia a la delaminación durante el proceso de lavado. Los adhesivos 16-O, 16-N y 16-T mostraron una buena resistencia a la delaminación durante el lavado para una variedad de tipos de etiquetas de prueba tanto en tejidos de poliéster como de algodón, donde las etiquetas no tenían bordes redondeados ni esquinas afiladas.

En contraste, los adhesivos comparativos AS-801 y Worthen eran propensos a la delaminación.

- 15 Los laminados de prueba se lavaron luego 5 veces más (10 veces en total), y se observaron en busca de evidencia de delaminación. Los resultados se presentan en la Tabla 3. De nuevo, los adhesivos 16-O, 16-N y 16-T mostraron una resistencia superior a la delaminación frente a los adhesivos comparativos AS-801 y Worthen.

Tabla 2. Resultados del lavado (5 ciclos). Puntuación

| Sustratos de etiquetas   | Tejido    | 16-N (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-O (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-T (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-N (24 g/m <sup>2</sup> , 100°C) | 16-O (100+ g/m <sup>2</sup> , T ambiente mantenida luego a 90°C) | 16-T (100+ g/m <sup>2</sup> , 100°C) | AS-801 (80 g/m <sup>2</sup> ) | Worthen (125 g/m <sup>2</sup> ) |
|--------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 4800TWT Redondeado       | Algodón   | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | P  | P                                    | ND                            | ND                              |
| 4800TWT Recta            | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| Parche Tejido Redondeado | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| Parche Tejido Recto      | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| 601 Redondeado           | Algodón   | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | ND   | P                                    | T                             | ND                              |
| 601 Recto                | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| 4800TWT Redondeado       | Poliéster | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | P  | P                                    | ND                            | ND                              |
| 4800TWT Recto            | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | P                             | ND                              |
| Parche Tejido Redondeado | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | S                             | ND                              |
| Parche Tejido Recto      | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | H                             | ND                              |
| 601 Redondeado           | Poliéster | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | ND   | P                                    | H                             | ND                              |
| 601 Recto                | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | H                             | ND                              |
| Tejido Worthen           | Algodón   | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                 | ND   | ND                                   | ND                            | T                               |
| Tejido Worthen           | Poliéster | ND                                  | ND                                  | ND                                  | ND                                 | ND   | ND                                   | ND                            | P                               |



ES 2 701 229 T3

|  |   |                   |
|--|---|-------------------|
| Guía de puntuación                                 |   | ND: No Disponible |
| Pasa = Menos de 2 mm de levantamiento              | P |                   |
| Pérdida total de etiqueta                          | T |                   |
| Levantamiento alto = más de 4 mm, pero no completo | H |                   |
| Levantamiento ligero = 2 mm - 4 mm                 | S |                   |

Tabla 3. Resultados del lavado (10 ciclos). Puntuación

| Sustratos de etiquetas   | Tejido    | 16-N (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-O (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-T (100+ g/m <sup>2</sup> , 90°C) | 16-N (24 g/m <sup>2</sup> , 100°C) | 16-O (100+ g/m <sup>2</sup> , T ambiente mantenida luego a 90°C) | 16-T (100+ g/m <sup>2</sup> , 100°C) | AS-801 (80 g/m <sup>2</sup> ) | Worthen (125 g/m <sup>2</sup> ) |
|--------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 4800TWT Redondeado       | Algodón   | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | P  | P                                    | ND                            | ND                              |
| 4800TWT Recto            | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| Tejido Parche Redondeado | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| Tejido parche Recto      | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| 601 Redondeado           | Algodón   | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | ND   | P                                    | T                             | ND                              |
| 601 Recto                | Algodón   | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | T                             | ND                              |
| 4800TWT Redondeado       | Poliéster | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | P  | P                                    | ND                            | ND                              |
| 4800TWT Recto            | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | H                             | ND                              |
| Tejido Parche Redondeado | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | H                             | ND                              |
| Tejido Parche Recto      | Poliéster | P                                   | P                                   | P                                   | H                                  | P  | P                                    | H                             | ND                              |
| 601 Redondeado           | Poliéster | P                                   | ND                                  | P                                   | H                                  | ND   | P                                    | H                             | ND                              |

|                |           |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 601 Recto      | Poliéster | P  | P  | P  | H  | P  | P  | H  | ND |
| Tejido Worthen | Algodón   | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | T  |
| Tejido Worthen | Poliéster | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | S  |

Ejemplo de Referencia 3: Formulaciones adhesivas

Se prepararon una variedad de composiciones adhesivas, mostradas en la Tabla 4, según las enseñanzas de la presente descripción. Los adhesivos contenían una base adhesiva de Gelva Multipolymer Solution (GMS), que era GMS 1151 en un diluyente de hexano/acetato de etilo (41 % de sólidos, diluido al 27-31 % de sólidos). Las formulaciones contienen PZ-33 o PZ-28 [Trimetilolpropano tris(propionato de 2-metil-1-aziridina)] en combinación con XL-600 como formulación de reticulación. La concentración de XL-600 varió del 0,44 % en peso al 0,75 % en peso, y la concentración del agente de reticulación de poliaziridina varió del 5,56 % en peso al 18,75 % en peso. La relación de poliaziridina a poliisocianato XL-600 varió de 8,33 a 37,5.

Tabla 4. Formulaciones adhesivas

| Número de Composición | XL-600 (%) | PZ (%) | Relación PZ/XL |
|-----------------------|------------|--------|----------------|
| 14-Q                  | 0,50       | 6,25   | 12,50          |
| 14-R                  | 0,50       | 12,50  | 25,00          |
| 14-S                  | 0,50       | 18,75  | 37,50          |
| 14-T                  | 0,75       | 6,25   | 8,33           |
| 14-U                  | 0,75       | 12,50  | 16,67          |
| 14-V                  | 0,75       | 18,75  | 25,00          |
| 14-W                  | 0,44       | 5,56   | 12,50          |
| 14-X                  | 0,67       | 5,56   | 8,33           |
| 12-Y                  | 0,47       | 9,38   | 20,00          |

Se unió una etiqueta tejida a un sustrato de tejido de algodón blanco usando cada uno de los adhesivos de la Tabla 4 para producir una serie de laminados. Luego, cada laminado se lavó 5 veces en una lavadora de carga frontal a 333,15 K (140°F), y se secó después de cada ciclo de lavado. La adhesión entre el sustrato y la etiqueta se mantuvo después de cinco ciclos de lavado para cada laminado. Si bien todos los adhesivos fueron efectivos, algunos mostraron cierta evidencia de pelado después de cinco ciclos de lavado. Ver Figuras 1A a 1H. Los adhesivos más efectivos fueron las formulaciones 14-Q y 14-X. Por consiguiente, parece que las formulaciones de alto rendimiento incluyen una formulación de reticulación binaria de XL-600 en una cantidad de alrededor un 0,5 % en peso al 0,7 % en peso, y un agente de reticulación de poliaziridina en una cantidad de alrededor un 5 % en peso al 7 % en peso de la formulación. La relación PZ/XL-600 puede ser de aproximadamente 10.

Ejemplo de Referencia 4: Resistencia a la cizalladura de las formulaciones adhesivas

En este ejemplo, se midió la resistencia a la cizalladura de cada adhesivo de la Tabla 1. Cada adhesivo se vertió sobre papel desprendible siliconado, se secó en horno, y se cubrió con una película desprendible de PET (por sus siglas en inglés) siliconada. Los laminados resultantes se envejecieron a temperatura ambiente durante 7 días. Después de retirar los papeles desprendibles se usaron las películas adhesivas para laminar etiquetas PFL 601 y tejido de algodón Hanes a temperatura ambiente a una presión de 551,58 kPa (80 psi) durante 15 s. Los laminados se cortaron en tiras de prueba de 1,27 cm (0,5") de ancho con una área del Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) de 1,27 cm x 1,27 cm (0,5" x 0,5"), y se pusieron a remojo en agua desionizada durante 1 hora para un conjunto de tiras de prueba, y durante 67 horas para otro conjunto de tiras de prueba. Las tiras de prueba luego se sometieron a una carga de cizalladura estática de 500 g a temperatura ambiente (4 pruebas cada una). Los resultados se registran en las Tablas 5 a 12.

## ES 2 701 229 T3

Tabla 5. Cizalladura en número (67 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-M / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | min      |
|---------------------|----------|
| 16-M                | 1.660,85 |
|                     | 335,45   |
|                     | 152,3    |
|                     | 184,55   |
| Media               | 583,29   |
| Desviación Estándar | 722,80   |

Tabla 6. Cizalladura en número (67 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-N / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | min    |
|---------------------|--------|
| 16-N                | 189,6  |
|                     | 442,55 |
|                     | 283,45 |
|                     | 329,65 |
| Media               | 311,31 |
| Desviación Estándar | 105,12 |

5 Tabla 7. Cizalladura en número (67 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-O / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | min    |
|---------------------|--------|
| 16-O                | 406,1  |
|                     | 984,45 |
|                     | 488,2  |
|                     | 2.820+ |
| Media               | 626,25 |
| Desviación Estándar | 312,91 |

Tabla 8. Cizalladura en número (67 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-P / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | min     |
|---------------------|---------|
| 16-P                | 371,4   |
|                     | 1.771,4 |
|                     | 71,05   |
|                     | 209,85  |
| Media               | 605,93  |
| Desviación Estándar | 786,62  |

## ES 2 701 229 T3

Tabla 9. Cizalladura en número (1 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-Q / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | min    |
|---------------------|--------|
| 16-Q                | 261,55 |
|                     | 210,2  |
|                     | 127,85 |
|                     | 334,25 |
| Media               | 233,46 |
| Desviación Estándar | 86,88  |

Tabla 10. Cizalladura en número (1 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-R / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | Min    |
|---------------------|--------|
| 16-R                | 417,35 |
|                     | 277,65 |
|                     | 233,7  |
|                     | 263,35 |
| Media               | 298,01 |
| Desviación Estándar | 81,64  |

5 Tabla 11. Cizalladura en número (1 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-S / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | Min      |
|---------------------|----------|
| 16-S                | 1.101,95 |
|                     | 146,8    |
|                     | 289,8    |
|                     | 169,2    |
| Media               | 426,94   |
| Desviación Estándar | 454,37   |

Tabla 12. Cizalladura en número (1 h a remojo en H<sub>2</sub>O desionizada). PFL 601 / 16-T / Algodón blanco Hanes

| Número de Muestra   | yo     |
|---------------------|--------|
| 16-T                | 251,95 |
|                     | 203,05 |
|                     | 187,85 |
|                     | 124,85 |
| Media               | 191,93 |
| Desviación Estándar | 52,42  |

También se probaron otras formulaciones que usaban PZ-28 como un agente de reticulación de la poliaziridina. Las formulaciones que contenían PZ33 mostraron una mayor resistencia a la cizalladura en húmedo que las formulaciones que contenían PZ-28. En general, un tiempo de remojo más largo no parecía afectar a la resistencia a la cizalladura en húmedo. Todas las composiciones proporcionaron un tiempo mínimo de retención de cizalladura en húmedo de ~200 min. Para los adhesivos que contenían GMS 1151 como el polímero base adhesivo único, todas las composiciones tenían un tiempo mínimo para el fallo por cizalladura de ~200 min, lo que indica que la formulación de adhesivo tiene un amplio intervalo de composiciones de trabajo. Para los adhesivos que contienen GMS 1151 como un polímero base adhesivo en combinación con GMS 2999 o con un éster de benzoato inerte, las composiciones también tenían un tiempo mínimo para el fallo por cizalladura de ~200 min. La mejor cizalladura en húmedo se observó con la formulación 16-O, que contenía GMS 2999 y GMS 1151 en una proporción de aproximadamente 0,4:1. Algunos valores muy altos de resistencia a la cizalladura pueden indicar una resistencia a la cizalladura del Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) aproxima a 500 g/1,27 cm (500 g/0,5").

En la Figura 2A se presenta el intervalo del tiempo de retención para cada formulación sometida a remojo de 67 horas. En la Figura 2B se presenta el intervalo del tiempo de retención para cada formulación sometida a remojo de 1 hora.

Ejemplo Comparativo 1: Resistencia a la cizalladura de formulaciones adhesivas comparativas

Este ejemplo examina la resistencia a la cizalladura de las formulaciones adhesivas comparativas. El primer adhesivo comparativo es una película moldeada a partir de una disolución de polímero GMS 1151 en ausencia de un agente de reticulación. La disolución de polímero GMS 1151 se vertió sobre papel desprendible siliconado, se secó en horno, y se cubrió con una película desprendible de PET (por sus siglas en inglés) siliconada. Los laminados resultantes se envejecieron a temperatura ambiente durante 7 días. El segundo adhesivo comparativo se prepara a partir de AS 801, un adhesivo sensible a la presión disponible comercialmente de Avery Dennison Corporation. Las películas adhesivas se usaron para laminar etiquetas de PFL 601 y de tejido de algodón Hanes a temperatura ambiente a una presión de 551,58 kPa (80 psi) durante 15 s. Los laminados se cortaron en tiras de prueba de 1,27 cm (0,5") de ancho con un área de Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) de 1,27 cm x 1,27 cm (0,5" x 0,5"), y se sometieron a cizalladura en seco o se pusieron a remojo en agua desionizada durante 1 hora antes de la prueba de cizalladura. Luego, las tiras de prueba se sometieron a una carga de cizalladura estática de 500 g a temperatura ambiente (4 pruebas cada una). Como se ve en la Tabla 13, la resistencia a la cizalladura en seco de un adhesivo GMS 1151 no reticulado fue muy baja en comparación con la resistencia a la cizalladura de los adhesivos GMS 1151 reticulados (ver Tablas 5, 6, 10, y 11 anteriores). Debido a la pobre resistencia a la cizalladura en seco del adhesivo GMS 1151 no reticulado, para este adhesivo no se midió la resistencia a la cizalladura en húmedo.

Se midió tanto la resistencia a la cizalladura en húmedo como en seco del adhesivo de película AS 801. El adhesivo de película AS 801 tenía una menor resistencia a la cizalladura en seco que la resistencia a la cizalladura en húmedo de los adhesivos descritos en la presente descripción. Como se ve en la Tabla 15, el adhesivo AS 801 seco proporcionó un tiempo mínimo de retención de cizalladura en seco de ~12,5 minutos, mientras que las composiciones descritas en la presente invención proporcionaron un tiempo mínimo de retención de cizalladura en húmedo de ~200 minutos (Ver Tablas 5 a 12). A diferencia de las composiciones reticuladas descritas en la presente invención, la exposición al agua degradó significativamente la resistencia a la cizalladura del adhesivo de película AS 801. Después de poner a remojo en agua desionizada durante 1 hora, para el adhesivo de película AS 801 disminuía el tiempo mínimo de retención de cizalladura de ~12,5 min (seco) a menos de 2,5 min (húmedo, ver Tabla 14).

Tabla 13. Resistencia a la cizalladura del adhesivo GMS 1151 en ausencia de un agente de reticulación.

PFL 601 / 1151 / Algodón, Cizalladura en seco

| Número de Muestra   | min  |
|---------------------|------|
| 1151                | 0,5  |
| 1151                | 0,45 |
| 1151                | 0,4  |
| 1151                | 0,5  |
| Medio               | 0,46 |
| Desviación Estándar | 0,05 |

## ES 2 701 229 T3

Tabla 14. Resistencia a la cizalladura en húmedo del adhesivo AS 801 en ausencia de un agente de reticulación.  
PFL 601 / 801 / Algodón, Cizalladura en húmedo (1 hora de remojo en H<sub>2</sub>O desionizada a temperatura ambiente)

| Número de Muestra   | min  |
|---------------------|------|
| 801                 | 2,45 |
| 801                 | 1,65 |
| 801                 | 2,25 |
| 801                 | 2,2  |
| Medio               | 2,14 |
| Desviación Estándar | 0,34 |

Tabla 15. Resistencia a la cizalladura en seco del adhesivo AS 801 en ausencia de un agente de reticulación.

5

PFL 601 / 801 / Algodón, Cizalladura en seco

| Número de Muestra   | min   |
|---------------------|-------|
| 801                 | 10,9  |
| 801                 | 14,5  |
| 801                 | 13,7  |
| 801                 | 10,85 |
| Media               | 12,49 |
| Desviación Estándar | 1,89  |

### Ejemplo de Referencia 5: Resistencia al pelado de formulaciones adhesivas

En este Ejemplo, se evaluó la resistencia al pelado del adhesivo 17-X, preparado según las enseñanzas de la presente descripción. El adhesivo 17-X contiene una base de GMS 1151 en una fase de disolución que contiene un 29,23 % de sólidos, y una formulación de reticulación que contiene polaziridina PZ-33 e isocianato XL-600 en una relación de 9,46 (1,16 % en peso de XL-600 y 10,94 % en peso de PZ-33). El adhesivo 17-X se moldeó sobre papel desprendible siliconado, se secó en horno a 90°C durante 5 minutos, y se cubrió con una película desprendible de PET siliconada. Los laminados resultantes se envejecieron a temperatura ambiente durante 7 días. Después de retirar los papeles desprendibles, se usaron las películas adhesivas para laminar etiquetas de PFL 601 y tejido de algodón de Hanes o de poliéster a temperatura ambiente a una presión de 551,58 kPa (80 psi) durante 15 s. El adhesivo 17-X se aplicó en una cantidad de 73 g/m<sup>2</sup>. Los laminados se cortaron en tiras de prueba de 6,35 cm (2,5") de ancho y 15 cm de longitud, en donde a 2,5 cm de un extremo de las tiras de prueba estaban sin unir y a 12,5 cm estaban unidas.

Luego, los laminados se sometieron a una prueba de pelado en T (tres ensayos), donde el sustrato de tejido y el material de la etiqueta se dividieron a + y -90° y se estiraron a una velocidad constante de 30,48 cm/minuto (12 pulgadas/minuto) hasta que falló la unión adhesiva entre las capas. Se registraron la carga máxima y la carga media. Los resultados para un sustrato de poliéster y un sustrato de algodón se registran en las Tablas 16 y 17, respectivamente. Ver también las Figuras 3A y 3B.

20

Tabla 16. Resistencia al pelado del Adhesivo 17-X con un sustrato de poliéster.

601 Uniti PFL / Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) 17-X / Poliéster

|                     | Carga Máxima<br>(N) | Carga Media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones |
|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| 1                   | 21,560              | 19,087             | Fallo cohesivo                 |
| 2                   | 24,067              | 20,429             | Mismo                          |
| 3                   | 23,194              | 18,920             | Mismo                          |
| Media               | 22,940              | 19,479             |                                |
| Desviación Estándar | 1,273               | 0,627              |                                |

Tabla 17. Resistencia al pelado del Adhesivo 17-X con un sustrato de algodón.

5 601 Uniti PFL / Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) 17-X / Algodón

|                     | Carga máxima<br>(N) | Carga Media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones  |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1                   | 20,500              | 17,912             | Transferencia total de adhesivo |
| 2                   | 18,035              | 15,324             | Misma                           |
| 3                   | 20,650              | 18,421             | Misma                           |
| Media               | 19,729              | 17,219             |                                 |
| Desviación Estándar | 1,468               | 1,661              |                                 |

Ejemplo Comparativo 2: Resistencia al pelado de formulaciones adhesivas comparativas.

10 Se prepararon una serie de laminados de PFL 601/algodón y de PFL/poliéster de la misma manera que los laminados del Ejemplo 5, excepto que se usó el adhesivo convencional de fusión en caliente, disponible comercialmente como Bemis 5229 que tiene adhesivo de poliéster moldeado sobre el lado posterior de un material de capa de tejido, o se usó un adhesivo sensible a la presión convencional (AS-801) para unir el sustrato al material de la etiqueta. Los laminados de PFL 601/algodón y PFL/poliéster resultantes se sometieron luego a una prueba de pelado en T (tres ensayos). El adhesivo de fusión en caliente se aplicó a un peso de revestimiento de 145 g/m<sup>2</sup>, y el AS-801 se aplicó a un peso de revestimiento de 80 g/m<sup>2</sup>. En las Tablas 18 y 19, y en las Figuras 3C y 3D se recogen los resultados para los laminados que contienen el adhesivo de fusión en caliente. En las Tablas 20 y 21, y en las Figuras 3E y 3F se recogen los resultados de los laminados que contienen el Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) PSA 801.

20 Al comparar los resultados obtenidos con el adhesivo sensible a la presión convencional AS-801 con los resultados del adhesivo 17-X, el adhesivo 17-X tiene una resistencia al pelado de aproximadamente tres veces la del AS-801. Al comparar los resultados obtenidos con el adhesivo de fusión en caliente convencional con los resultados del adhesivo 17-X, el adhesivo 17-X tiene una resistencia al pelado del poliéster aproximadamente un 20 % más alta que la resistencia al pelado del poliéster del adhesivo de fusión en caliente, incluso con un menor peso de capa, (73 g/m<sup>2</sup> para 17-X, vs. 145 g/m<sup>2</sup> para el adhesivo de fusión en caliente). Sin embargo, el adhesivo 17-X tiene una resistencia al pelado del algodón de aproximadamente un 30 % más baja que la resistencia al pelado del algodón del adhesivo de fusión en caliente, posiblemente debido a una menor penetración en el tejido debido a un menor peso por capa (73 g/m<sup>2</sup> para el 17-X vs. 145 g/m<sup>2</sup> para el adhesivo de fusión en caliente).

Tabla 18. Resistencia al pelado del Adhesivo de Fusión en Caliente (HMA, por sus siglas en inglés) con un sustrato de poliéster.

601 Uniti PFL / HMA 5229 / poliéster

|                     | Carga Máxima<br>(N) | Carga Media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones  |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1                   | 27,502              | 16,831             | Transferencia total de adhesivo |
| 2                   | 23,504              | 16,362             | Mismo                           |
| 3                   | 23,515              | 16,26              | Mismo                           |
| Media               | 24,841              | 16,484             |                                 |
| Desviación Estándar | 2,305               | 0,305              |                                 |

5 Tabla 19. Resistencia al pelado del adhesivo de fusión en caliente (HMA, por sus siglas en inglés) con un sustrato de algodón.

601 Uniti PFL / HMA 5229 / algodón

|                     | Carga Máxima<br>(N) | Carga Media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones                               |
|---------------------|---------------------|--------------------|--|
| 1                   | 39,148              | 24,792             | Transferencia total de adhesivo, pelado de algodón inducida, |
| 2                   | 39,418              | 26,214             | Mismo  |
| 3                   | 35,553              | 22,968             | Mismo  |
| Media               | 38,04               | 24,658             |  |
| Desviación Estándar | 2,158               | 1,627              |  |

10 Tabla 20. Resistencia al pelado del Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) PSA 801 con un sustrato de poliéster.

601 Uniti PFL / PSA 801 / poliéster

|                     | Carga Máxima<br>(N) | Carga media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones |
|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| 1                   | 11,254              | 7,497              | Fallo cohesivo                 |
| 2                   | 10,476              | 6,484              | Mismo                          |
| 3                   | 8,741               | 6,985              | Mismo                          |
| Media               | 10,157              | 6,989              |                                |
| Desviación Estándar | 1,286               | 0,507              |                                |



Tabla 21. Resistencia al pelado del Adhesivo Sensible a la Presión (PSA, por sus siglas en inglés) PSA 801 con un sustrato de algodón.

601 Uniti PFL / PSA 801 / algodón

|                     | Carga Máxima<br>(N) | Carga Media<br>(N) | Comentarios /<br>Observaciones |
|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|
| 1                   | 7,26                | 6,337              | Fallo cohesivo                 |
| 2                   | 7,37                | 6,224              | Mismo                          |
| 3                   | 7,573               | 6,47               | Mismo                          |
| Media               | 7,401               | 6,344              |                                |
| Desviación estándar | 0,159               | 0,123              |                                |

- 5 La divulgación, la descripción, y las figuras anteriores son solo para fines ilustrativos y no limitan de ninguna manera la invención, que se define solo por las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo reticulable sensible a la presión, que comprende:

al menos un primer polímero que es el producto de reacción de un primer monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un éster de alquilo de ácido acrílico, un éster de alquilo de ácido metacrílico, un éster de un ácido carboxílico y un alcohol insaturado, y mezclas de los mismos; un segundo monómero etilénicamente insaturado opcional seleccionado del grupo que consiste en un monómero de olefina, un monómero vinilaromático, y mezclas de los mismos; y del 1 % al 10 % en peso de al menos un polímero de un monómero polar seleccionado del grupo que consiste en un monómero de fórmula I, y una mezcla del monómero de fórmula I y un monómero de fórmula II:



en donde  $\text{L}_1$  y  $\text{L}_2$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un enlace directo y un grupo alquileno de fórmula  $-(\text{CH}_2)_m-[\text{X}-(\text{CH}_2)_n]_o-$ ;

$m$  y  $n$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en 0, 1, 2, 3, y 4;

$o$  es de 0 a 10; y

$\text{X}$  está ausente o es un grupo seleccionado del grupo que consiste en  $-\text{CHR}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{NHCO}-$ , y  $-\text{NHCO}_2-$ , donde  $\text{R}$  es alquilo inferior;

un primer agente de reticulación multifuncional con al menos dos anillos epoxi o al menos un anillo epoxi y al menos un anillo aziridina; y

un segundo agente de reticulación multifuncional que tiene al menos dos grupos isocianato.

2. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el monómero polar es el monómero de fórmula I.

3. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el monómero polar es la mezcla del monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II.

4. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, que comprende además un segundo polímero;

siendo dicho primer polímero el producto de reacción del primer monómero etilénicamente insaturado; el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional; y el monómero de fórmula I; y

siendo dicho segundo polímero un producto de reacción del primer monómero etilénicamente insaturado; el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional; y el monómero de fórmula II.

5. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el primer agente de reticulación multifuncional se selecciona del grupo que consiste en epoxi bisfenol A modificado, resinas epoxi de epiclohidrina, resinas epoxi de fenol novolac, resinas epoxi de resorcinol, éteres de glicidilo o ésteres de glicidilo o aminas funcionalizados con múltiples epoxi, y resinas epoxi modificadas con elastómeros.

6. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el segundo agente de reticulación multifuncional se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de tolueno, bis(4-isocianato fenil) metano, bis(4-isocianato hexil) metano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno, oligómeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

7. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el monómero de fórmula I es un monómero de acrilato de hidroxialquilo, alcohol vinílico, o alcohol alílico.

8. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el monómero de fórmula II es ácido acrílico o ácido metacrílico.

9. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde al menos un polímero contiene la mezcla del monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II;

en donde el monómero de fórmula I y el monómero de fórmula II están presentes en al menos un polímero en una relación de 2:1.

10. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, en donde el primer agente de reticulación multifuncional y el segundo agente de reticulación multifuncional se usan en una relación inferior a 13:1.

11. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 1, que comprende:

(A) de 10 partes en peso a 100 partes en peso de una primera resina acrílica que tiene del 1 % al 10 % en peso de la primera resina acrílica de un monómero etilénicamente insaturado que tiene un sustituyente hidroxilo;

5 (B) de 0 partes en peso a 90 partes en peso de una segunda resina acrílica que tiene del 1 % al 10 % en peso de la segunda resina acrílica de un monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo, en donde dichas partes en peso se basan en el peso total de la primera resina acrílica y de la segunda resina acrílica en la composición,

(C) un agente de reticulación de poliisocianato; y

(D) un agente de reticulación de poliepoxi.

10 12. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 11, en donde el adhesivo comprende de 10 partes en peso a 90 partes en peso de la primera resina acrílica; y de 10 partes en peso a 90 partes en peso de la segunda resina acrílica.

13. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 12, en donde el adhesivo contiene el monómero etilénicamente insaturado que tiene un sustituyente hidroxilo y el monómero etilénicamente insaturado que tiene el grupo carboxilo en una relación de 2:1.

15 14. El adhesivo reticulable sensible a la presión de la reivindicación 12, en donde el monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo carboxilo se selecciona del grupo que consiste en un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, un anhídrido etilénicamente insaturado de un ácido dicarboxílico, un monoéster de alquilo de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, 20 ácido maleico, ácido fumárico, sales de los mismos, y mezclas de los mismos.

15. Un laminado que comprende una primera capa de sustrato y una segunda capa de tejido laminada en una cara de la primera capa de sustrato;

en donde dicha primera capa de sustrato y dicha segunda capa de tejido se unen entre sí mediante una capa de adhesivo formada mediante la reticulación de un adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

25

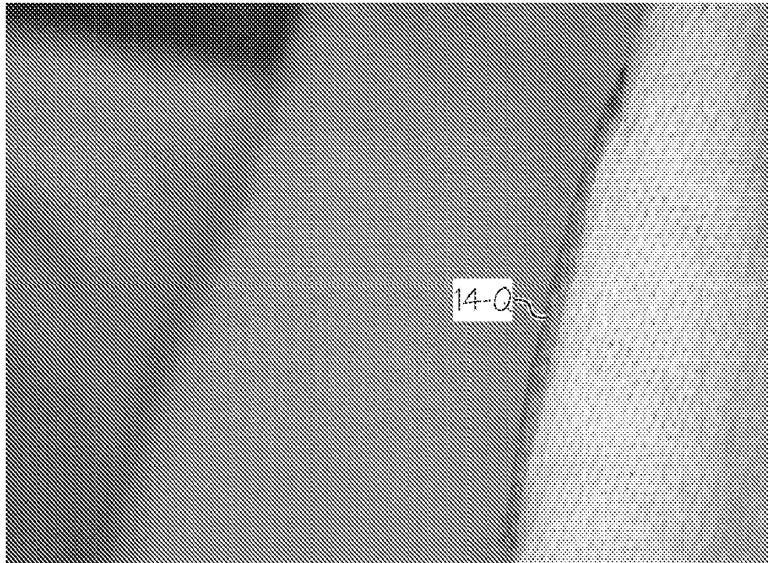


Figura 1A

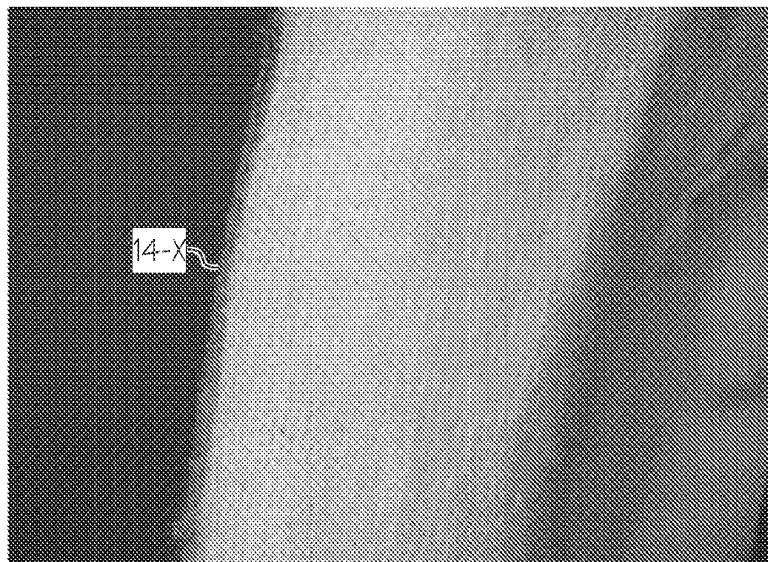


Figura 1B

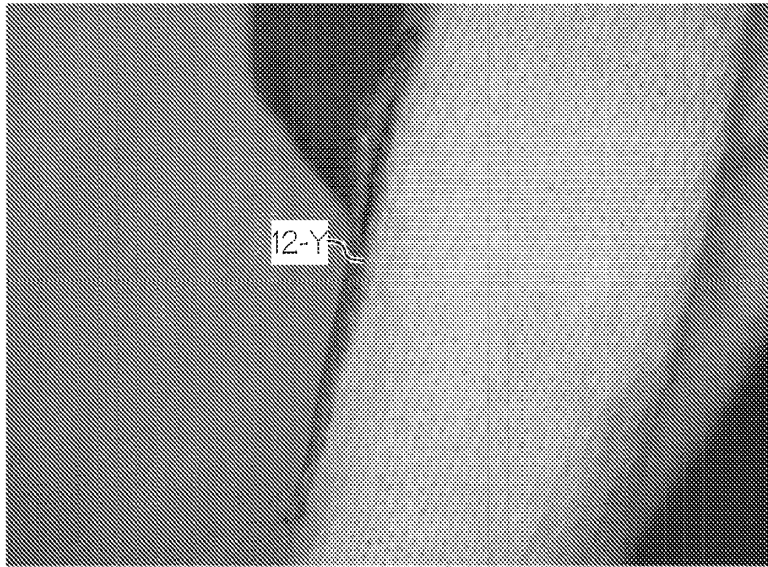


Figura 1C

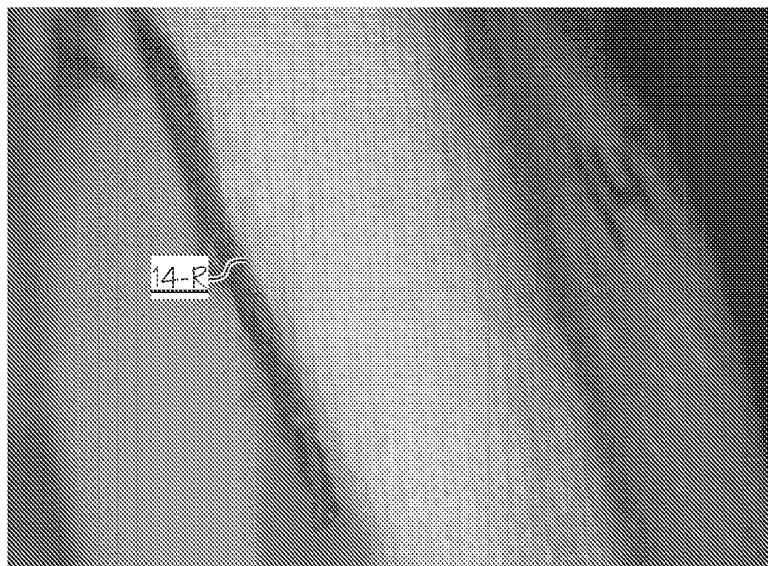


Figura 1 D

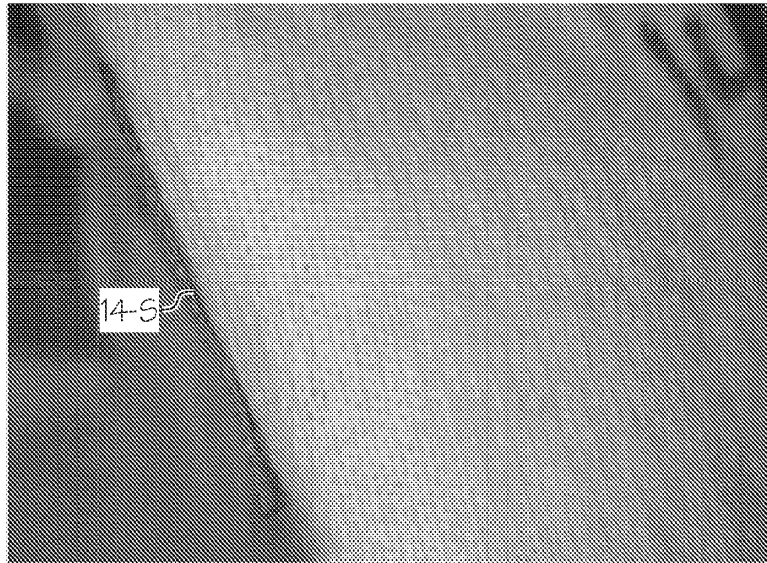


Figura 1E

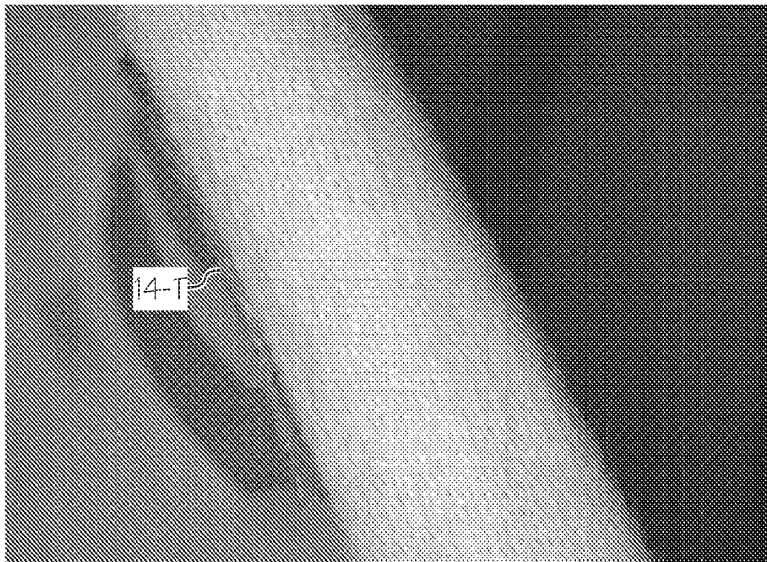


Figura 1F

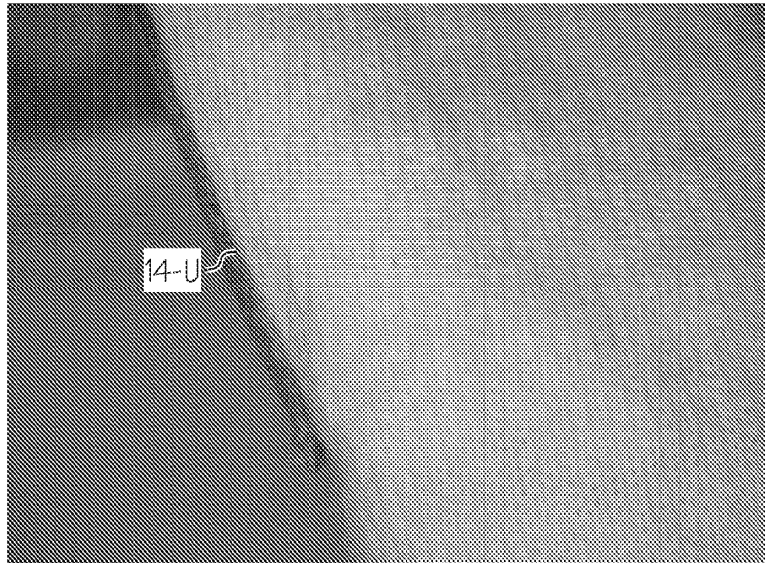


Figura 1G

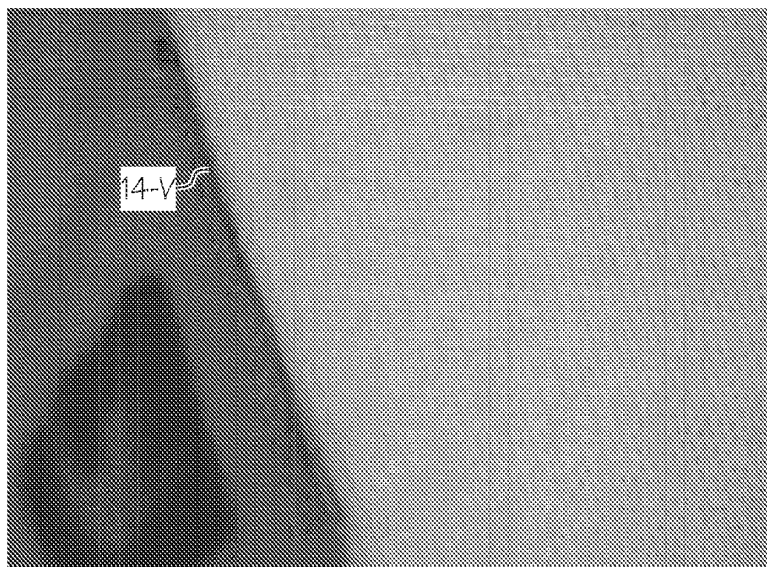


Figura 1H

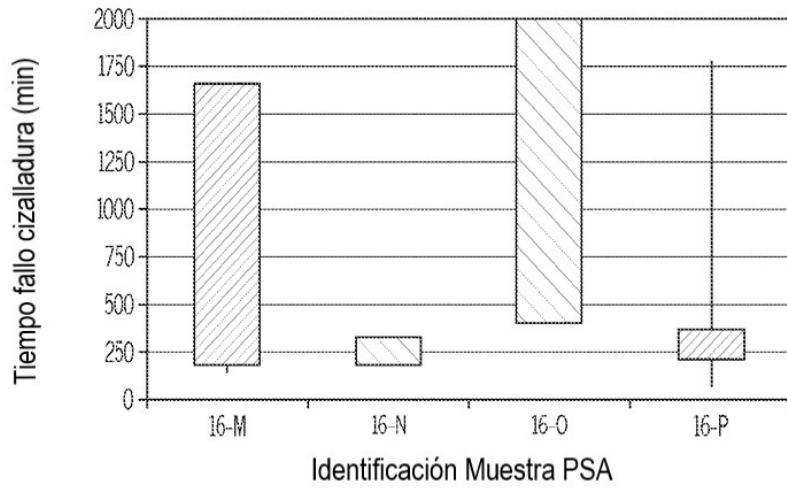


Figura 2A

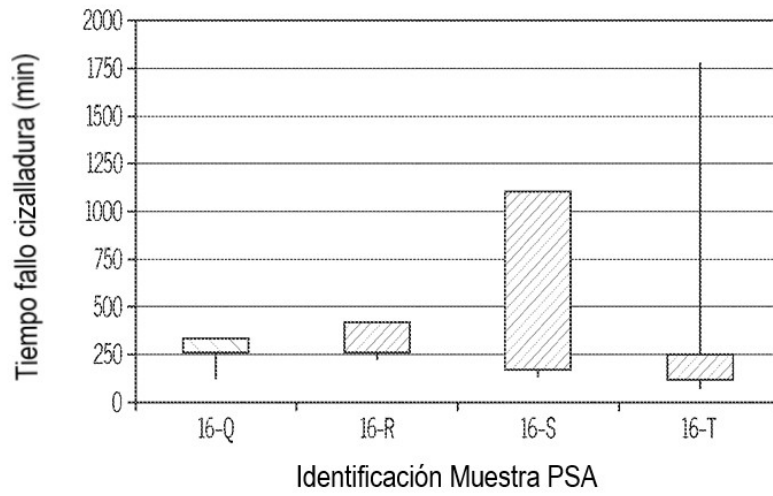


Figura 2B



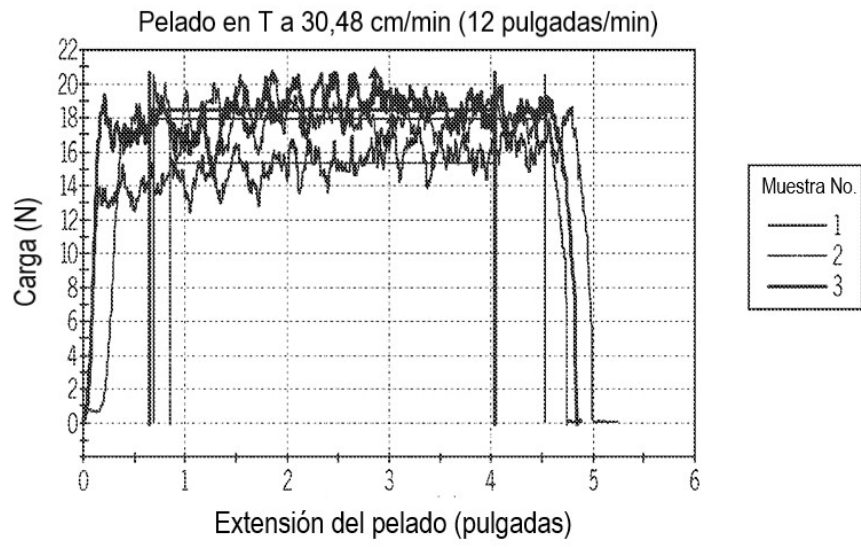


Figura 3A

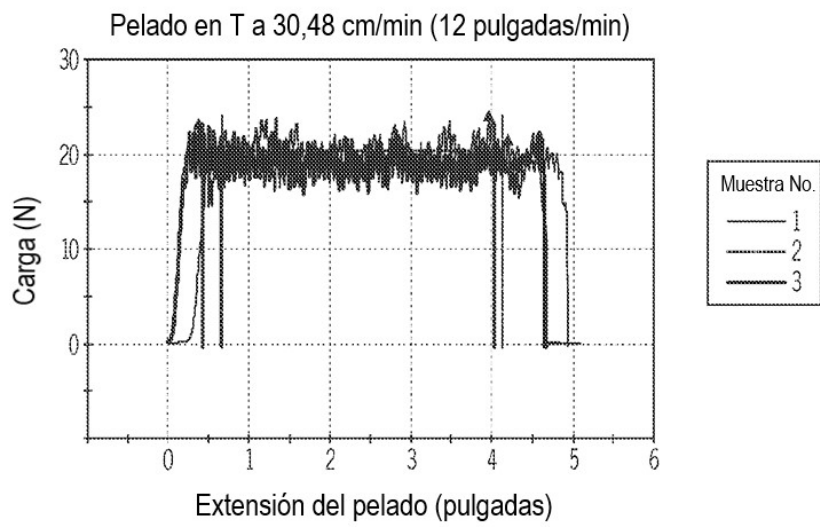


Figura 3B

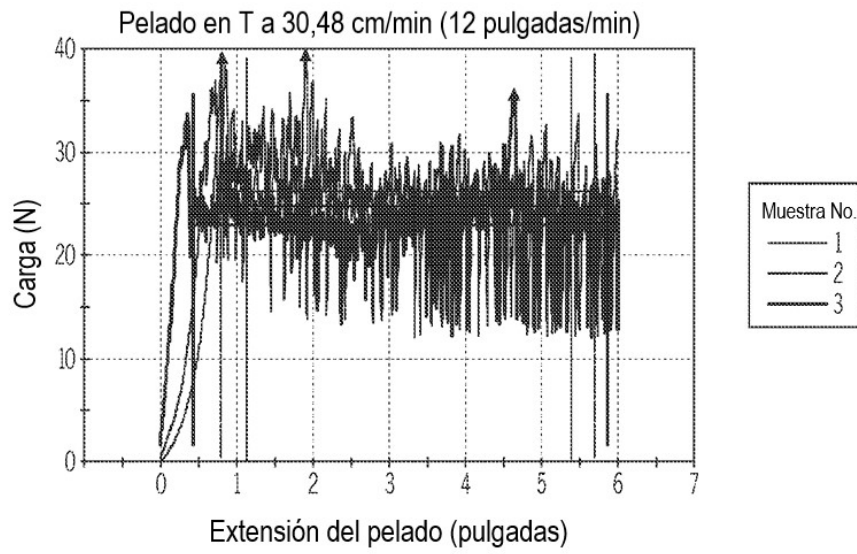


Figura 3C

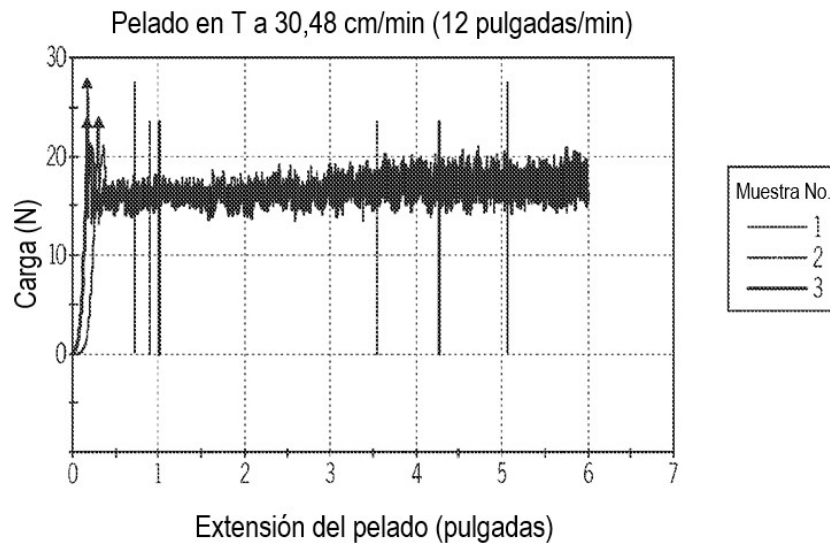


Figura 3D

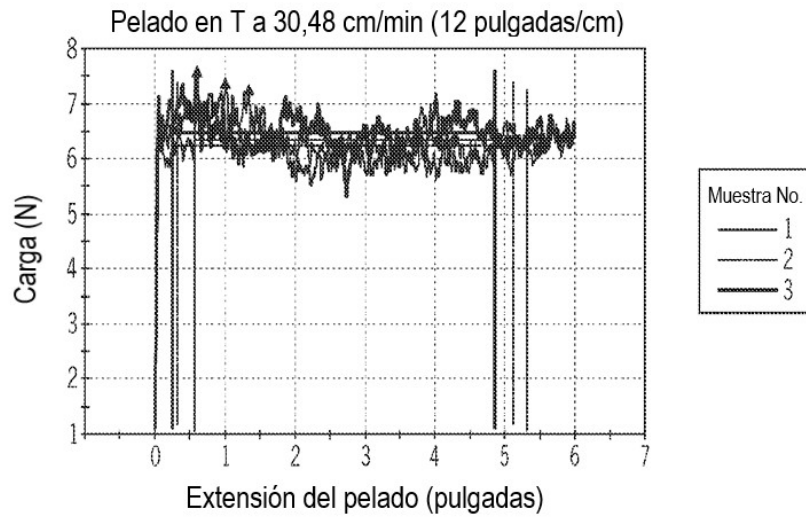


Figura 3E

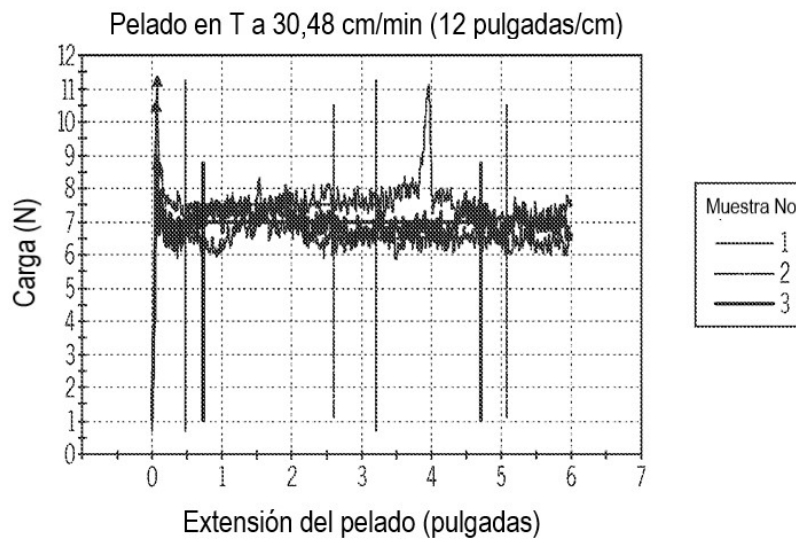


Figura 3F