(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 364 203**

(51) Int. Cl.:
C09J 153/02 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07856736 .9**
(96) Fecha de presentación : **14.12.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2121865**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

(54) Título: **Adhesivos termofusibles sensibles a la presión para etiquetas de papel.**

(30) Prioridad: **22.12.2006 US 643912**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.08.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.08.2011

(73) Titular/es: **BOSTIK S.A.**
16-32 rue Henri Regnault
92400 Courbevoie, FR

(72) Inventor/es: **Goubard, David y**
Haeger, Robert John

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Adhesivos termofusibles sensibles a la presión para etiquetas de papel

La presente invención se refiere a una composición de adhesivo termofusible sensible a la presión (HMPSA), a un sistema laminado que comprende una capa adhesiva que consiste en dicho HMPSA y una cara imprimible de papel, y a una etiqueta de adhesivo sensible a la presión permanente obtenible a partir de dicho sistema laminado.

Los adhesivos sensibles a la presión (PSA) son adhesivos cuyo revestimiento sobre una superficie de papel o película la hacen permanentemente pegajosa a temperatura ambiente y permiten que dicha superficie se adhiera fácilmente sobre un sustrato, bajo una presión ligera y breve. Los PSA se usan principalmente para la fabricación de etiquetas, en particular etiquetas a base de papel, que se fijan sobre artículos con fines de presentación de información (tales como código de barras, nombre, precio) y/o con fines meramente ornamentales.

Los PSA se aplican generalmente mediante procedimientos de revestimiento continuos sobre una gran superficie de una capa soporte, hecha de un material base (también denominado cara de impresión) que consiste en papel o en una película plástica. La capa adhesiva que está revistiendo a esta capa soporte está protegida por un forro de liberación que consiste, por ejemplo, en papel siliconizado. El sistema laminado resultante se produce generalmente para ser enrollado sobre sí mismo en forma de grandes rollos de hasta 2 m de anchura y 1 m de diámetro, que son apropiados para el almacenamiento y transporte.

Este sistema laminado se puede convertir subsiguientemente en etiquetas comercialmente útiles después de etapas posteriores de procesamiento, que incluyen la impresión y el corte. Tales etiquetas se diseñan generalmente como etiquetas sensibles a la presión o autoadhesivas, o etiquetas de PSA. Después de retirar el forro de liberación, estas etiquetas se pueden adherir a un sustrato, tal como a un artículo a etiquetar, generalmente por medio de un equipo de etiquetado automatizado, por ejemplo en las líneas de envasado del sitio industrial del usuario final. Gracias a su elevada pegajosidad, los PSA permiten la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se adhieren a los sustratos en un tiempo muy corto, lo que hace posible grandes producciones de fabricación.

Los adhesivos termofusibles (HM) son adhesivos sin disolventes y sin agua, que son sólidos a temperatura ambiente. Se aplican en estado fundido, y solidifican cuando se enfrían, formando una unión que asegura que se ensamblen los dos sustratos. Algunos HM se formulan de tal manera para dar al sustrato revestido correspondiente un carácter relativamente duro y sin pegajosidad. Otros HM dan como resultado sustratos revestidos con un carácter relativamente blando y una elevada pegajosidad: estos HM son PSA que se usan principalmente para la fabricación de etiquetas de PSA. Tales adhesivos se denominan con el nombre de adhesivo termofusible sensible a la presión (o HMPSA).

Algunos de estos HMPSA se diseñan para proporcionar etiquetas (en particular etiquetas a base de papel) con un comportamiento adhesivo elevado, que se pueden fijar permanentemente sobre los artículos a etiquetar. Una vez liberadas del forro de liberación y adheridas a un sustrato, estas etiquetas se rasgan ante cualquier intento de retirarlas. Tales HMPSA también se denominan HMPSA permanentes, en contraste con los HMPSA retirables, que se diseñan para proporcionar etiquetas que, una vez adheridas a un sustrato, deben ser capaces de ser retiradas del sustrato después de un tiempo de permanencia, y adherirse a él nuevamente.

Los HMPSA generalmente comprenden un polímero termoplástico (en particular copolímeros de bloques elastoméricos) en combinación con resinas de pegajosidad y plastificantes.

Cuando tales HMPSA se revisten sobre una capa soporte (o capa de impresión) hecha de papel a fin de fabricar una etiqueta, existe el problema frecuente de que el color de la superficie de papel de la capa de impresión opuesta a la superficie revestida cambia a lo largo del tiempo, especialmente durante el almacenamiento a temperaturas por encima de la temperatura ambiente. Este cambio de color puede tomar la forma de manchas o de una pérdida de blancura. Aunque se cree que esta decoloración puede ser debida a cierta migración de compuestos de bajo peso molecular presentes en los HMPSA, como ciertos agentes de pegajosidad, ciertamente es indeseable desde un punto de vista estético.

Se sabe cómo evitar tal inconveniente por medio de un tratamiento preliminar de la capa de papel antes de revestir los HMPSA, dirigido a crear una barrera de aceite intermedia. Sin embargo, este tratamiento complica el proceso global de fabricación del sistema laminado.

El documento US 6214935 describe composiciones de HMPSA caracterizadas por menores tendencias al sangrado y al manchado. Estos HMPSA se basan en componentes elastoméricos como copolímeros de bloques estirénicos y resinas de pegajosidad con puntos de reblandecimiento que oscilan desde alrededor de 35 hasta 60ºC.

El documento WO 99/20708 se refiere a un HMPSA basado en un copolímero de bloques que tiene un nivel elevado de dibloque, que muestra un manchado mínimo del papel. Sin embargo, este HMPSA es de grado retirable, cuyo comportamiento adhesivo es insuficiente para diseñar una etiqueta de PSA permanente.

El documento WO 2005/103147 A describe composiciones de adhesivos sensibles a la presión que comprenden 20 a 40% de copolímero de bloques de estireno-isopreno, 5 a 30% de copolímero de bloques de estireno-butadieno, 30 a 65% de una resina de pegajosidad aromáticamente modificada, 8 a 30% de un aceite plastificante, y opcionalmente 0,2 a 2% de un antioxidante.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un HMPSA que, tras revestirlo sobre un papel, muestra una tendencia reducida a la decoloración o manchado de dicho papel después del almacenamiento del sistema laminado correspondiente a temperaturas muy superiores a la temperatura ambiente, a la vez que proporciona a dicho papel revestido una elevada pegajosidad y un comportamiento adhesivo elevado sobre una variedad de sustratos.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo termofusible sensible a la presión (HMPSA), que comprende:

a) de 30 a 50% de una mezcla de copolímeros de bloques estirénicos que consiste en:

- 10 a 70% de al menos un copolímero de tribloques SX^1S, y

- 30 a 90% de al menos un copolímero de dibloques SX^2;

en la que:

- S representa un segmento polimerizado de un monómero de estireno,

- X^1 y X^2, idénticos o diferentes, representan cada uno un segmento polimerizado elastomérico de uno o dos monómeros seleccionados del grupo que consiste en isopreno, butadieno, y sus derivados hidrogenados respectivos;

y en la que el contenido global de monómero de estireno en dicha mezcla está comprendido entre 14 y 40%;

b) de 40 a 55% de una o más resinas de pegajosidad con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 70 y 150ºC, que comprende una resina de pegajosidad (i) obtenible hidrogenando, polimerizando o copolimerizando mezclas de hidrocarburos insaturados alifáticos que tienen alrededor de 5, 9 ó 10 átomos de carbono;

c) de 4 a 20% de un aceite de hidrocarburo con un contenido aromático menor de 15%;

d) de 1 a 6% de una carga seleccionada entre carbonato de calcio o un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular de polietileno.

A falta de cualquier indicación de lo contrario, los porcentajes usados en el presente texto para designar el contenido de los diversos componentes corresponden a porcentajes de peso/peso.

La composición según la invención da ventajosamente al sistema laminado que resulta de su revestimiento sobre una capa soporte una elevada pegajosidad a temperatura ambiente, lo que hace al sistema laminado particularmente adecuado para ser usado como una etiqueta de PSA. Esta elevada pegajosidad es mostrada además a temperatura baja a alrededor de 2ºC, lo que hace posible el etiquetado de artículos fríos, como productos alimentarios refrigerados envasados en una película plástica, por ejemplo fruta, vegetales o carne. Además, el sistema laminado también posee un comportamiento adhesivo muy bueno, que permite el fijado permanente de la etiqueta resultante sobre los diversos sustratos de los artículos a etiquetar. Finalmente, cuando se reviste sobre un papel blanco de brillo elevado, la composición según la invención muestra un manchado o decoloración reducido del papel después del almacenamiento del laminado a una temperatura de alrededor de 75ºC y a presión.

Los copolímeros de tribloques y de dibloques estirénicos comprendidos en la composición según la invención tienen un peso molecular medio ponderal M_W comprendido entre 60 y 420 kDa, y pueden ser lineales o radiales. Excepto que se mencione de otro modo, los pesos moleculares medios M_W que se señalan en el presente texto se dan en dalton (Da), y se determinan mediante cromatografía de permeación en gel, calibrándose la columna mediante un patrón de poliestireno. Estos copolímeros de bloques estirénicos son bien conocidos en la técnica y están comercialmente disponibles.

Las mezclas preferidas de copolímeros de tribloques SX^1S y de dibloques SX^2 incluyen 10 a 30% de tribloques, y 70 a 90% de dibloques. Mezclas adicionales preferidas de tribloque SX^1S y de dibloque SX^2 son tales que los segmentos polimerizados elastoméricos X^1 y X^2 consisten en el mismo monómero. El contenido global de monómero de estireno es más preferiblemente de 15 a 30%.

Una composición preferida según la invención comprende una mezcla de copolímeros de tribloques SX^1S y de dibloques SX^2 estirénicos, en los que X^1 y X^2 representan un segmento polimerizado de isopreno o un segmento polimerizado de butadieno. Tales copolímeros se designan también como copolímeros de bloques SIS, SI, SBS o SB. Los ejemplos pueden incluir:

- Europrene® Sol T6320, que es una mezcla de alrededor de 25% de un copolímero de bloques lineal de estireno-butadieno-estireno (o SBS) (M_w de alrededor de 170 kDa) y alrededor de 75% de dibloque SB (M_w de alrededor de 70 kDa). Esta mezcla contiene 30% de estireno y está comercialmente disponible de Polimeri Europa.

- DPX® 586, que es una mezcla de alrededor de 20% de un copolímero de bloques radial de estireno-isopreno-estireno (o SIS) (M_w de alrededor de 420 kDa) y alrededor de 80% de dibloque SI (M_w de alrededor de 110 kDa). Esta mezcla contiene 19% de estireno en peso, y está disponible de Exxon.

- Solprene® 1205, que es un copolímero de dibloques de estireno-butadieno (o SB) que tiene alrededor de 30% de estireno y un M_w de alrededor de 100 kDa, comercialmente disponible de Dynasol.

- Kraton® DI113 BT, que es una mezcla de alrededor de 44% de un copolímero de bloques lineal SIS (M_w de alrededor de 190 kDa) y alrededor de 56% de dibloque SI (M_w de alrededor de 97 kDa). Esta mezcla contiene 15% de estireno, y está comercialmente disponible de Kraton.

Otros copolímeros de bloques que se pueden usar en la composición de HMPSA según la invención incluyen aquellos que derivan de los tribloques SIS y SBS mediante hidrogenación del bloque central. Tales copolímeros de bloques también son conocidos como estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS). Las composiciones de HMPSA también pueden comprender copolímeros de bloques del tipo SIBS, que se describen, por ejemplo, en el documento US 2005/0137312, publicado el 23/06/2005.

La composición de HMPSA según la invención comprende una o mas resinas de pegajosidad, cada una con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 70 y 150ºC. La cantidad global de estas resinas de pegajosidad en la composición de HMPSA está comprendida entre 40 y 55%.

Estas resinas de pegajosidad comprenden una o más resinas de pegajosidad (i) obtenibles hidrogenando, polimerizando o copolimerizando (con un hidrocarburo aromático) mezclas de hidrocarburos insaturados alifáticos que tienen alrededor de 5, 9 ó 10 átomos de carbono, obteniéndose dichas mezclas a partir del craqueo de la nafta.

Según una realización de la composición de HMPSA, la resina o resinas de pegajosidad (i) están en mezcla con hasta 50% (basado en el peso total de dicha mezcla) de una o más resinas de pegajosidad seleccionadas del grupo que consiste en:

- una resina de pegajosidad (ii) que consiste en una colofonia natural o químicamente modificada;

- una resina de pegajosidad (iii) que consiste en una resina terpénica, opcionalmente modificada mediante la acción de fenoles; y

- una resina de pegajosidad (iv) que consiste en un copolímero basado en un terpeno natural.

Cada una de las resinas de pegajosidad (ii), (iii) y (iv) opcionalmente incluidas en mezcla con la resina (i) en la presente composición de HMPSA también posee -como la resina (i)- una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 70 y 150ºC. Preferiblemente, dicha mezcla comprende alrededor de 50% de resina (i) y alrededor de 50% de resina (ii), (iii) o (iv).

Con respecto a la resina de pegajosidad (ii), se pueden citar como ejemplos de colofonia natural: colofonia de goma, cosechada de un árbol vivo; colofonia de madera, cosechada de las raíces de los árboles; colofonia de taloil, cosechada del subproducto de la industria papelera. La colofonia químicamente modificada incluye colofonia modificada mediante procedimientos tales como hidrogenación, deshidrogenación, dimerización, polimerización o esterificación mediante alcoholes, incluyendo polioles como pentaeritritol.

Con respecto a la resina de pegajosidad (iii), las resinas terpénicas generalmente resultan de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como por ejemplo monoterpeno (o pineno) en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts.

Con respecto a la resina de pegajosidad (iv), se pueden citar como ejemplos de copolímeros a base de terpenos naturales, copolímeros de estireno/terpeno, de alfa-metilestireno/terpeno y de viniltolueno/terpeno.

Las resinas de pegajosidad (i), (ii), (iii) y (iv) tienen un peso molecular medio ponderal M_w que está generalmente comprendido entre 300 y 5000 Da. Están comercialmente disponibles, y se puede hacer referencia, por ejemplo, entre las familias anteriores a los siguientes productos:

(i) Wingtack® 86, de la compañía Cray Valley, que es una resina de hidrocarburo de C5 aromáticamente modificada, con una temperatura de reblandecimiento de 86ºC y un M_w de alrededor de 1670 Da; Escorez® 5600, de la compañía Exxon Chemicals, que es un diciclopentadieno hidrogenado modificado mediante un compuesto aromático, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 100ºC y un M_w de alrededor de 980 Da; Escorez® 5690, de la misma compañía, que es un diciclopentadieno hidrogenado modificado mediante un compuesto aromático, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 90ºC y un M_w de 800 Da;

(ii) Sylvalite® RE 100 L, de la compañía Arizona Chemical, que es una colofonia esterificada con pentaeritritol, que tiene una temperatura de reblandecimiento de 100ºC y un M_w de 1700 Da;

(iii) Sylvarez® TP 95, de la misma compañía, que es una resina fenólica de terpeno, con una temperatura de reblandecimiento de 95ºC y un M_w de alrededor de 1120 Da;

(iv) Sylvarez® ZT 105LT, de la misma compañía, que es un copolímero de estireno/terpeno, con una temperatura de reblandecimiento de 105ºC.

La temperatura de reblandecimiento de la resina se determina mediante el ensayo estandarizado de ASTM E28 usando el aparato de anillo y bola, cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón con un diámetro de alrededor de 2 cm se llena con la resina a ensayar, en el estado fundido. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el anillo y la resina en el estado sólido se colocan según una posición horizontal dentro de un baño de glicerina, cuya temperatura se puede elevar uniformemente a una velocidad de 5ºC por minuto. Una bola de acero de alrededor de 9,5 mm de diámetro se centra en el disco de resina sólida. El punto de reblandecimiento es la temperatura a la que el disco de resina es empujado hacia abajo una distancia de 25,4 mm bajo el peso de la bola.

Las resinas de pegajosidad preferidas tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 140ºC, y más preferiblemente entre 85 y 110ºC.

El aceite de hidrocarburo que se puede usar como componente c) en la composición según la invención tiene un contenido aromático que es menor que 15%, preferiblemente menor que 7%.

El contenido aromático del aceite es el porcentaje en peso de carbonos aromáticos dividido entre la suma de pesos de carbonos parafínicos, aromáticos y nafténicos. La cantidad de carbonos aromáticos, parafínicos y nafténicos se determina por medidas estándar conocidas por el experto en la técnica y basadas en espectroscopía de infrarrojos. Preferiblemente se usa un aceite con un contenido nafténico y parafínico sustancialmente igual. Tales aceites de hidrocarburos están comercialmente disponibles. Se puede citar como ejemplo Nyplast® 222B, disponible de Nynas, que tiene 5% de carbono aromático, 47% de carbono parafínico, 48% de carbono nafténico.

El carbonato de calcio que se puede usar como la carga d) de la composición de HMPSA según la invención se implementa preferiblemente como un polvo de partículas finas de un tamaño medio menor que 10 μm, más preferiblemente menor que 5 μm, e incluso más preferiblemente de alrededor de 2 μm.

Preferiblemente, la carga es un homopolímero o copolímero de polietileno con un peso molecular medio numérico comprendido entre 1 y 5 kDa. Tales productos están comercialmente disponibles; por ejemplo, AC8®, de Honeywell, es un homopolímero de polietileno que tiene un peso molecular medio numérico de 2800 Da y un índice de polidispersidad de 1,69; AC4000, de la misma compañía, es un copolímero de polietileno y acetato de vinilo que tiene un peso molecular medio numérico entre 1 y 3 kDa.

Según una realización preferida, la composición de HMPSA según la invención comprende:

- de 32 a 40% de componente a);
- de 45 a 50% de componente b);
- de 10 a 20% de componente c); y
- de 3 a 5% de componente d).

En la composición de HMPSA de la invención, preferiblemente se incluye una cantidad de 0,5 a 2% de uno o más estabilizantes o antioxidantes. Estos compuestos se añaden para proteger el adhesivo de la degradación provocada por la reacción con oxígeno, probablemente inducida por calor, luz o catalizador residual de las materias primas tales como el agente de pegajosidad. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que actúan como depuradores de radicales, y generalmente son fenoles impedidos como Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes, tales como fosfitos, como Irgafos® 168 de CIBA, o sulfitos como Irganox® PS800, de la misma compañía.

También se pueden incorporar en la composición de HMPSA otros componentes como tintes, pigmentos o agentes colorantes.

La viscosidad de la composición de HMPSA según la invención, según se mide mediante un viscosímetro Brookfield® RVT, está comprendida preferiblemente entre 4000 y 50000 mPa.s a 163ºC, y más preferiblemente entre 8000 y 30000 mPa.s a 163ºC.

La composición de HMPSA de la presente invención se prepara mediante una mezcla simple de sus componentes en una mezcladora discontinua o semicontinua, a una temperatura comprendida entre 130 y 200ºC. Las técnicas de mezclamiento son bien conocidas por un experto en la técnica.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema laminado que comprende:

- una capa de adhesivo que consiste en la composición de HMPSA según la invención,

- una cara de impresión de papel en contacto con dicha capa de adhesivo, y

- un forro de liberación en contacto con la capa de adhesivo.

El papel usado como una cara de impresión tiene generalmente un gramaje comprendido entre 60 y 100 g/m^2, y es a menudo un papel de brillo elevado o papel pergamino, preferiblemente blanco. El forro de liberación protege a la capa de adhesivo antes de la aplicación a un sustrato, y puede ser, por ejemplo, un forro de papel Kraft siliconizado.

Para la fabricación de este sistema laminado, la composición de HMPSA se reviste sobre o se aplica de otro modo a la cara de impresión de papel, o, más preferiblemente, se reviste sobre el forro de liberación y después se lamina a la cara de impresión de papel. El revestimiento se logra mediante técnicas bien conocidas por un experto en la técnica, tales como revestimiento con rodillo, revestimiento con matriz de ranura, o revestimiento de cortina, a temperaturas de alrededor de 120 a 175ºC. El peso de revestimiento del HMPSA puede estar comprendido entre 15 y 30 g/m^2.

Según todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona una etiqueta autoadhesiva obtenible mediante conversión del sistema laminado según la invención. Las técnicas de conversión incluyen corte en dirección longitudinal, corte con boquilla, y extracción en matriz.

El comportamiento adhesivo de la composición de HMPSA según la invención se evalúa mediante el ensayo de pelado a 180º en acero inoxidable, tal como se describe mediante el método de ensayo n^0 1 de FINAT, publicado en el Manual Técnico FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y convertidores de adhesivos y materiales termofusibles sobre papel y otros soportes. El principio de este ensayo es el siguiente. El HMPSA se reviste antes de nada en una película de politereftalato de etileno (PET) de 50 μm de grosor, a un peso de 20 g/m^2. El laminado resultante se corta en una tira rectangular (25 mm x 175 mm) que se adhiere a un sustrato que consiste en un panel de acero inoxidable. Este montaje se deja reposar 20 minutos a temperatura ambiente. Después se introduce en un aparato de tracción capaz de pelar la tira a un ángulo de 180º a una velocidad de 300 mm por minuto. En estas condiciones, se mide la fuerza requerida para efectuar el pelado. El resultado se expresa en N/cm. El valor del pelado a 180º en acero inoxidable para un HMPSA adecuado para etiquetas de PSA permanentes es habitualmente mayor que 4 N/cm, preferiblemente mayor que 7 N/cm.

La pegajosidad a temperatura ambiente obtenida mediante el HMPSA según la invención se evalúa mediante el ensayo de pegajosidad del bucle descrito en el método de ensayo nº 9 de FINAT, también publicado en el Manual Técnico FINAT 6ª edición, 2001. El HMPSA se reviste antes de nada a fin de obtener una tira rectangular (25 mm x 175 mm) como se describe aquí anteriormente. Los dos extremos de esta tira se unen en un bucle (mirando la capa adhesiva hacia fuera) y se fijan en la tenaza móvil de un aparato de tracción capaz de moverse hacia arriba y hacia abajo a una velocidad de 300 mm/minuto a lo largo de un eje vertical. La parte inferior del bucle se deja mover en primer lugar hacia abajo a fin de entrar en contacto con un panel de vidrio horizontal de 25 mm de anchura y 30 mm de longitud, siendo la zona de contacto un cuadrado de alrededor de 25 mm x 25 mm. Tan pronto como se produce el contacto, se invierte la dirección del desplazamiento. La pegajosidad del bucle es el valor de la fuerza requerida para que el bucle se separe completamente del panel de vidrio. La pegajosidad del bucle de un PSA es generalmente mayor que 1,3 N/cm^2.

La pegajosidad a +2ºC se evalúa mediante el ensayo de pegajosidad de la sonda. Una sonda cilíndrica de acero inoxidable con un diámetro de 5 mm se une a una celda de carga equipada con un sensor de fuerza. El extremo de esta sonda se pone en contacto con y se separa de una capa del HMPSA revestido sobre una película de PET de 50 μm de grosor, mientras se registra el desplazamiento aplicado y la fuerza resultante. La celda de carga y la sonda son parte de un analizador de textura; la capa de HMPSA y la sonda se encierran en una cámara térmica mantenida a una temperatura de +2ºC. La pegajosidad de la sonda es la fuerza máxima registrada durante la desunión del extremo de la sonda, y se expresa en N/cm^2.

La tendencia al manchado del papel de la composición de HMPSA según la invención se evalúa mediante el siguiente ensayo. El HMPSA se reviste a una temperatura de alrededor de 160ºC sobre un forro de liberación, y después se lamina a una cara de impresión de papel. El revestimiento se logra por medio de una boquilla de matriz de ranura. La cara de impresión de papel es un papel de brillo elevado blanco de 70 g/m^2. El peso del revestimiento del adhesivo es 20 g/m^2.

El sistema laminado se corta en hojas de 21 x 29,7 cm, que se almacenan durante 7 días a 75ºC a una presión de 32 kg/m^2.

La decoloración ΔE de la cara de impresión de papel se calcula por medio de una medida llevada a cabo por un colorímetro antes y después del almacenamiento de las hojas. Basándose en el modelo de colores designado como CIE L*a*b*, este aparato (un Minolta Chromameter CR 200) determina para una fuente de luz de referencia (de tipo

D, a saber, D_{65}, que corresponde a una temperatura de color de 6504 K) 3 parámetros para un color específico: su claridad (L*), su posición entre magenta y verde (a*), y su posición entre amarillo y azul (b*).

La medida llevada a cabo antes del almacenamiento da por lo tanto como resultado los 3 parámetros: L^*_0, a^*_0, b^*_0; mientras que la medida llevada a cabo después del almacenamiento da como resultado los 3 parámetros: $L^*_{almacenamiento}$, $a^*_{almacenamiento}$, $b^*_{almacenamiento}$•.

La decoloración ΔE se calcula mediante la fórmula:

$$\Delta E = [(L^*_0 - L^*_{almacenamiento})^2 + (a^*_0 - a^*_{almacenamiento})^2 + (b^*_0 - b^*_{almacenamiento})^2]^{1/2}$$

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Las siguientes composiciones de HMPSA se prepararon mediante mezclamiento simple de los ingredientes entre 160 y 180ºC.

Todas estas composiciones contenían 0,5% de Irganox® 1010 y 0,5% de Irganox® PS800. El contenido de los restantes componentes se detalla en % en la siguiente Tabla 1.

Las viscosidades de estas composiciones se midieron mediante un viscosímetro Brookfield® RVT a 163ºC. Los valores resultantes, así como los resultados de los ensayos descritos aquí anteriormente, se dan en la siguiente Tabla 2.

Las composiciones de HMPSA ejemplificadas proporcionan una decoloración ΔE aceptable de la cara de impresión de papel en condiciones de almacenamiento severas del sistema laminado, a la vez que muestran propiedades ventajosas de pegajosidad y adhesión a través del ensayo de pelado a 180º. Estas propiedades hacen a estas composiciones particularmente adecuadas para la fabricación de etiquetas de PSA.

Además, las etiquetas obtenidas revistiendo (a un peso de 20 g/m^2) cada una de estas composiciones sobre un papel de 80 g/m^2 se unieron en primer lugar sobre vidrio, después se pelaron con un ángulo de 180º. Durante esta etapa de pelado, todas las etiquetas mostraron algunos desgarros de la fibra. Por lo tanto, los HMPSA ejemplificados son particularmente adecuados para la fabricación de etiquetas de PSA permanentes.

Tabla 1

Componente	Nombre comercial	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
(a)	DPX® 586	32,5							18			
	Kraton® D1113 BT									10		
	Europrene® Sol T6320		38	32,5	35	30	25	35	17	25	35	35
	Solprene® 1205					5	10					
(b) (i)	Wingtack® 86	45,5							23			
	Escorez® 5600		46	45,5	47	23	23		24	23	23,5	24
	Escorez® 5690							47				
(b) (ii)	Sylvalite® RE 100 L										23,5	
(b) (iii)	Sylvarez® TP 95					24	24			24		
(b) (iv)	Sylvarez® ZT 105LT											23
(c)	Nyplast® 222B	18	12	18	12	12	12	12	12	12	12	12
(d)	AC8®	3	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5

Mezcla de copolímeros de bloques estirénicos											
	Naturaleza de los copolímeros	SIS + SI	SIS + SI	SBS + SB	SBS + SB	SBS + SB	SBS + SB	SBS + SB	SBS + SB + SIS + SI	SBS + SB + SIS + SI	SBS + SB	SBS + SB
	% de dibloque	80	75	75	75	79	82	75	77	70	75	75
	% de estireno	19	30	30	30	30	30	30	24	26	30	30

Tabla 2

Resultados de los ensayos	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Viscosidad a 163°C (Pa.s)	8	30	10	24	15	16	16	15	17	18	18
Pelado a 180º en acero inoxidable (N/cm)	10	8	9	7,5	7	12	7,2	9	7,2	8	10
Pegajosidad del bucle (N/cm^2)	3,7	4	5	3,6	4,2	5,6	4	4	4,8	5	4,5
Pegajosidad de la sonda a +2ºC (N/cm^2)	1,24	0,6	1,09	0,47	0,55	1,2	0,55	0,78	0,48	0,3	0,3
ΔE	2,5	1,4	2,3	1,9	1,6	1,6	1,7	1,9	1,7	2,5	2,3

REIVINDICACIONES

1. Composición de adhesivo termofusible sensible a la presión (HMPSA), que comprende:

a) de 30 a 50% de una mezcla de copolímeros de bloques estirénicos que consiste en:

- 10 a 70% de al menos un copolímero de tribloques SX^1S, y

- 30 a 90% de al menos un copolímero de dibloques SX^2;

en la que:

- S representa un segmento polimerizado de un monómero de estireno,

- X^1 y X^2, idénticos o diferentes, representan cada uno un segmento polimerizado elastomérico de uno o dos monómeros seleccionados del grupo que consiste en isopreno, butadieno, y sus derivados hidrogenados respectivos;

y en la que el contenido global de monómero de estireno en dicha mezcla está comprendido entre 14 y 40%;

b) de 40 a 55% de una o más resinas de pegajosidad con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 70 y 150ºC, que comprende una resina de pegajosidad (i) obtenible hidrogenando, polimerizando o copolimerizando mezclas de hidrocarburos insaturados alifáticos que tienen alrededor de 5, 9 ó 10 átomos de carbono;

c) de 4 a 20% de un aceite de hidrocarburo con un contenido aromático menor de 15%;

d) de 1 a 6% de una carga seleccionada entre carbonato de calcio o un homopolímero o copolímero de bajo peso molecular de polietileno.

2. Composición de HMPSA según la reivindicación 1, en la que la mezcla de copolímeros de bloques estirénicos incluye 10 a 30% de tribloques SX^1S, y 70 a 90% de dibloques SX^2.

3. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que los segmentos polimerizados elastoméricos X^1 y X^2 consisten en el mismo monómero.

4. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el contenido global de monómero de estireno es de 15 a 30%.

5. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que X^1 y X^2 representan un segmento polimerizado de isopreno o un segmento polimerizado de butadieno.

6. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina o resinas de pegajosidad (i) están en mezcla con hasta 50% de una o más resinas de pegajosidad seleccionadas del grupo que consiste en:

- una resina de pegajosidad (ii) que consiste en colofonia natural o químicamente modificada;

- una resina de pegajosidad (iii) que consiste en una resina terpénica, opcionalmente modificada mediante la acción de fenoles; y

- una resina de pegajosidad (iv) que consiste en un copolímero a base de un terpeno natural.

7. Composición de HMPSA según la reivindicación 6, en la que la mezcla comprende alrededor de 50% de resina (i) y alrededor de 50% de resina (ii), (iii) o (iv).

8. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que las resinas de pegajosidad tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 140ºC, preferiblemente entre 85 y 110ºC.

9. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el aceite de hidrocarburo tiene un contenido aromático que es menor que 7%.

10. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la carga es un homopolímero o copolímero de polietileno con un peso molecular medio numérico comprendido entre 1 y 5 kDa.

11. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que comprende:

- de 32 a 40% de componente a);

- de 45 a 50% de componente b);

- de 10 a 20% de componente c); y

- de 3 a 5% de componente d).

12. Composición de HMPSA según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que incluye una cantidad de 0,5 a 2% de uno o más estabilizantes o antioxidantes.

13. Sistema laminado que comprende:

- una capa adhesiva que consiste en la composición de HMPSA tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,

- una cara de impresión de papel en contacto con dicha capa adhesiva, y

- un forro de liberación en contacto con la capa adhesiva.

14. Sistema laminado según la reivindicación 13, en el que el papel es un papel blanco que tiene un gramaje comprendido entre 60 y 100 g/m^2.

15. Etiqueta autoadhesiva obtenible mediante conversión del sistema laminado tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14.