

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 486**

51 Int. Cl.:

**C09J 153/02** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2008 E 08761820 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2109647**

54 Título: **Composición de adhesivo para etiqueta autoadhesiva despegable**

30 Prioridad:

**02.02.2007 FR 0700735**

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

**07.03.2013**

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)  
16-32 RUE HENRI REGNAULT  
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**FOUQUAY, STÉPHANE, ANDRÉ y  
GOUBARD, DAVID**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 397 486 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

Composición de adhesivo para etiqueta autoadhesiva despegable

5 La presente invención tiene por objeto una composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión conveniente para el pegado de etiquetas autoadhesivas que son despegables durante un procedimiento de reciclaje de los artículos a los que están fijadas (tales como envases y/o recipientes, por ejemplo, botellas de vidrio). También se refiere a un sistema multicapa que comprende dicha composición, una etiqueta autoadhesiva, el artículo etiquetado correspondiente, así como un procedimiento de reciclaje de dicho artículo que comprende una etapa de despegado de la etiqueta.

10 Aunque los envases y/o recipientes etiquetados se someten, tras la eliminación de su contenido, a tratamientos de limpieza (o de reciclaje) o bien con vistas a su reutilización, o bien, tras la destrucción, con vistas a la recuperación del material que los constituye. Tales tratamientos necesitan con frecuencia separar completamente la etiqueta del artículo al que está fijada, sin dejar residuos de adhesivo en la superficie de este último, de manera que se facilite el procedimiento de reciclaje.

15 Estos procedimientos de reciclaje, tal como el puesto en práctica para la limpieza de las botellas de vidrio usadas, por ejemplo, botellas de cerveza, comprenden generalmente una etapa de inmersión del artículo que va a limpiarse en composiciones acuosas básicas mantenidas a temperaturas comprendidas entre 60 y 100°C. Una etapa de este tipo también tiene como objetivo el despegado y la separación de la etiqueta fijada en el artículo.

20 Los adhesivos sensibles a la presión (también denominados colas autoadhesivas o incluso, en inglés, "Pressure Sensitive Adhesives" o PSA) son sustancias que confieren al soporte que revisten un poder adherente inmediato a temperatura ambiente (a menudo denominado con el término "tack" ("pegajosidad")), que permite su adhesión instantánea a un sustrato bajo el efecto de una presión ligera y breve. Los PSA se utilizan ampliamente para la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se fijan en artículos con fines de presentación de información (tales como código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos.

25 Los PSA se aplican generalmente mediante procedimientos de recubrimiento en continuo sobre la totalidad de la superficie de una capa de soporte imprimible de grandes dimensiones constituida por papel o por película de un material polimérico de una o más capas. La capa de adhesivo que recubre la capa de soporte imprimible está recubierta a su vez por una capa protectora (a menudo denominada con la denominación en inglés de "release liner" (revestimiento desprendible)), por ejemplo constituida por una película siliconada. El sistema multicapa obtenido se acondiciona generalmente mediante enrollado en forma de grandes bobinas que tienen hasta 2 m de anchura y 1 m de diámetro, que pueden almacenarse y transportarse.

30 Este sistema multicapa puede convertirse posteriormente en etiquetas autoadhesivas aplicables por el usuario final, por medio de procedimientos de transformación que incluyen la impresión de los elementos informativos y/o decorativos deseados en la cara imprimible de la capa de soporte, después el corte a la forma y las dimensiones deseadas. La capa protectora puede quitarse fácilmente sin la modificación de la capa de adhesivo que queda fijada a la capa de soporte imprimible. Tras la separación de su capa protectora, la etiqueta se aplica a una temperatura próxima a la temperatura ambiente en el artículo que va a revestirse o bien manualmente, o bien con la ayuda de etiquetadoras en cadenas automatizadas de acondicionamiento.

35 Los PSA permiten, debido a su pegajosidad elevada a temperatura ambiente, un agarre o pegado rápido de la etiqueta al artículo que va a revestirse (por ejemplo, botellas), adecuado para la obtención de ritmos de producción industrial importantes.

40 La patente US3763117 describe un PSA a base de acrilato con buenas propiedades adhesivas que permite una separación fácil en caliente mediante una disolución acuosa básica.

45 La patente US5385965 también describe un PSA que permite tras el recubrimiento sobre un soporte de papel o película de un material polimérico, la obtención de una etiqueta que se desprende del sustrato bajo la acción de una disolución alcalina en caliente. Este PSA se presenta en forma de una emulsión acuosa de un copolímero a base de acrilato o de un copolímero de tipo estireno-butadieno. El contenido en extracto seco de esta emulsión no supera el 70%, de modo que el recubrimiento de este PSA sobre la capa de soporte es complicado por la necesidad de una etapa de secado de la emulsión. Además, tales adhesivos tienen como inconveniente que pasan parcialmente a disolución o a suspensión en las composiciones acuosas puestas en práctica para el reciclaje de las botellas etiquetadas, lo que induce para las instalaciones industriales limitaciones de nuevo tratamiento de estas composiciones antes de verterse al medio ambiente.

50 Se conoce por la patente US4680333 una composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión que comprende un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, una resina alifática de baja temperatura de reblandecimiento y una sal metálica de un ácido graso. Esta composición permite, tras su recubrimiento sobre un soporte de papel y después la adhesión de este soporte a un sustrato, despegar el soporte así fijado en cualquier

momento, en seco y a temperatura ambiente, sin otro tratamiento, confiriendo así al soporte recubierto un comportamiento de adhesivo recolocable.

5 Los adhesivos de fusión en caliente (a menudo designados con la denominación en inglés de "Hot Melt adhesives" (adhesivos de fusión en caliente) o HM) son sustancias sólidas a temperatura ambiente que no contienen ni agua ni disolvente. Se aplican en estado fundido y solidifican durante el enfriamiento, formando así una unión que garantiza la fijación de los sustratos que van a ensamblarse. Determinados adhesivos de fusión en caliente se formulan con objeto de conferir al soporte que revisten un carácter relativamente duro y carente de pegajosidad. Otros adhesivos de fusión en caliente garantizan al soporte un carácter relativamente húmedo y una pegajosidad importante: son los  
10 PSA que se utilizan ampliamente para la fabricación de etiquetas autoadhesivas; los adhesivos correspondientes se designan con la denominación de "adhesivos de fusión en caliente sensibles a la presión" o incluso, en inglés, con la de "Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive" (o HMPSA).

15 La composición de HMPSA descrita por la patente US4680333 no permite pegar de modo permanente a un sustrato la etiqueta que recubre, porque puede despegarse en seco en cualquier momento.

La presente invención tiene como objetivos proponer un adhesivo que permite pegar una etiqueta de modo permanente a un artículo, tal como un envase y/o un recipiente (por ejemplo, botellas de vidrio), y que ofrece además la posibilidad de despegar rápida y completamente la etiqueta durante una etapa de inmersión del artículo etiquetado en una disolución acuosa básica a temperatura elevada, quedando el adhesivo esencialmente fijado a la  
20 etiqueta tras su separación.

Se ha encontrado en la actualidad que estos objetivos pueden obtenerse en su totalidad o en parte por medio de la composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión que es objeto de la presente invención.

25 La invención se refiere por tanto a una composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión (HMPSA) que comprende:

30 - a) del 25 al 50% de una mezcla de copolímeros de bloques estirénicos que consiste en del 20 al 90% de uno o más copolímeros tribloque de tipo estireno-butadieno-estireno (o SBS), y del 10 al 80% de uno o más copolímeros dibloque de tipo estireno-butadieno (o SB), estando comprendido el contenido en motivos estirénicos de dicha mezcla entre el 15 y el 40%;

35 - b) del 45 al 75% de una o más resinas fijadoras compatibles que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150°C;

- c) del 0,5 al 5,5% de uno o más ácidos grasos cuya cadena hidrocarbonada comprende de 10 a 22 átomos de carbono, en forma ácida o en forma de una sal de un metal alcalino o alcalinotérreo.

40 En ausencia de indicación contraria, los porcentajes utilizados en el presente texto para expresar las cantidades corresponden a porcentajes en peso/peso.

La composición según la invención permite obtener tras el recubrimiento sobre un soporte de polipropileno orientado (OPP) una adhesión permanente de este último a un sustrato de vidrio, correspondiente a un poder adhesivo  
45 (medido mediante la prueba de pelado a 180° sobre vidrio) comprendido ventajosamente entre 2 y 15 N/cm, preferiblemente entre 2 y 10 N/cm. La adhesión del soporte al sustrato de vidrio se mantiene en el tiempo, incluso en presencia de una gran humedad relativa. El soporte de OPP así fijado al sustrato de vidrio se despegar no obstante fácil y completamente durante una etapa de inmersión en medio acuoso básico, sin dejar restos del adhesivo sobre dicho sustrato.

50 Al contrario que los PSA a base de acrilato conocidos de la técnica anterior, la composición según la invención es un HMPSA cuya forma sólida a temperatura ambiente le permite aplicarse ventajosamente mediante recubrimiento en estado fundido sobre la capa de soporte imprimible de la etiqueta, sin que sea necesario poner en práctica una etapa de secado.

55 Además, en la etapa de inmersión, el adhesivo sigue estando esencialmente fijado al soporte de OPP tras el despegado de este último del sustrato de vidrio. Así, el adhesivo no se disuelve (ni se dispersa) en las composiciones acuosas puestas en práctica en el tratamiento de reciclaje, lo que evita tratamientos suplementarios de descontaminación de los baños de lavado.

60 Los copolímeros tribloque de tipo estireno-butadieno-estireno y dibloque de tipo estireno-butadieno comprendidos en la composición según la invención tienen un peso molecular promedio en peso  $M_w$  comprendido entre 60 kDa y 400 kDa y son generalmente lineales. En ausencia de indicación contraria, los pesos moleculares promedio en peso  $M_w$ , que se facilitan en el presente texto, se expresan en dalton (Da) y se determinan mediante cromatografía de permeación en gel, calibrándose la columna con patrones de poliestireno.

65

La mezcla de los copolímeros estirénicos tribloque y dibloque está constituida preferiblemente por del 60 al 80% de SBS y del 20 al 40% de SB. El contenido en motivos estirénicos global de la mezcla está comprendido ventajosamente entre el 25 y el 35%. Los copolímeros de tipo SBS y SB están disponibles comercialmente, incluso en forma de mezclas tribloque/dibloque. Europrène® Sol T6320 y Europrène® Sol T 166 de la empresa Polimeri Europa (Italia) o incluso Kraton® D1152 de la empresa Kraton son ejemplos de tales productos.

Europrène Sol® T6320 es una mezcla constituida por aproximadamente el 25% de copolímero tribloque SBS de  $M_w$  de aproximadamente 170 kDa, y por el 75% de copolímero dibloque SB de  $M_w$  de aproximadamente 70 kDa, teniendo cada uno de los copolímeros aproximadamente el 30% de estireno. Europrène Sol T 166 es una mezcla constituida, respectivamente, por el 90% y por el 10% de tribloque SBS ( $M_w$  de aproximadamente 121 kDa) y por dibloque SB ( $M_w$  de aproximadamente 64 kDa), teniendo cada uno de estos copolímeros aproximadamente el 30% de estireno.

La o las resinas fijadoras tienen pesos moleculares promedio en peso  $M_w$  generalmente comprendidos entre 300 y 5000 y se eligen concretamente de:

- (i:) las colofonias de origen natural o modificada, tales como por ejemplo la colofonia extraída de la goma de pinos, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados mediante monoalcoholes o polioles como el glicerol;

- (ii) resinas obtenidas mediante hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 ó 10 átomos de carbono procedentes de fracciones del petróleo;

- (iii) resinas terpénicas que resultan generalmente de la polimerización de hidrocarburos terpénicos como, por ejemplo, mono-terpeno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts, eventualmente modificados mediante la acción de fenoles;

- (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo estireno/terpeno, alfa-metil-estireno/terpeno y vinil-tolueno/ terpeno.

Estas resinas están disponibles comercialmente, y entre las que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150°C, pueden citarse, por ejemplo, en las categorías anteriores los productos siguientes:

(i) Sylvalite® RE 100S de la empresa Arizona Chemical, Dertoline® G2L y Dertopoline® CG de la empresa francesa DRT;

(ii) Escorez® 5600 disponible de Exxon Chemicals que es una resina de dicitopentadieno modificada mediante un compuesto aromático que tiene una temperatura de reblandecimiento de 100°C y un  $M_w$  de aproximadamente 980 Da; Escorez® 5400 también de la empresa Exxon Chemicals con una temperatura de reblandecimiento de 100°C; Wingtack® 86 de la empresa Cray-Vallée; Régalite® R5100 de Eastman;

(iii) Dertophène® T de la empresa DRT; Sylvarez® TP95 de Arizona Chemical que es una resina terpénica fenólica con una temperatura de reblandecimiento de 95°C y un  $M_w$  de aproximadamente 1120 Da;

(iv) Sylvarez® ZT 105 LT de Arizona Chemical que es un copolímero de estireno/terpeno con un punto de reblandecimiento de 105°C.

Por resina fijadora compatible, se pretende designar una resina fijadora que cuando se mezcla en las proporciones del 50%/50% con un copolímero de bloques SBS o SB proporciona una mezcla sustancialmente homogénea.

La temperatura (o punto) de reblandecimiento se determina según la prueba normalizada ASTM E 28 cuyo principio es el siguiente. Se llena un anillo de latón de diámetro de aproximadamente 2 cm con la resina que va a someterse a prueba en estado fundido. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, se colocan el anillo y la resina sólida en un baño de glicerina termostático cuya temperatura puede variar en 5°C por minuto. Se centra una bola de acero de diámetro de aproximadamente 9,5 mm sobre el disco de resina sólida. La temperatura de reblandecimiento es, durante la fase de aumento de temperatura del baño a razón de 5°C por minuto, la temperatura a la que fluye el disco de resina de una altura de 25,4 mm bajo el peso de la bola.

Se prefieren las resinas fijadoras que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 95 y 110°C, como por ejemplo Escorez® 5600 o 5400, Sylvarez® ZT 105 LT incluso la Sylvarez® TP95.

Los ácidos grasos comprendidos en la composición según la invención tienen una cadena hidrocarbonada que comprende de 10 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos grasos puede elegirse de:

- ( $\alpha$ ) ácidos grasos monocarboxílicos, saturados o insaturados, puros o en mezclas,

- ( $\beta$ ) mezclas de ácidos grasos policarboxílicos, saturados o insaturados, de tipo dímero o trímero.

5 El radical hidrocarbonado de los ácidos grasos monocarboxílicos ( $\alpha$ ) puede ser lineal o ramificado. Cuando se utilizan ácidos puros, se prefieren radicales hidrocarbonados que comprenden entre 14 y 20 átomos de carbono.

10 El uso de mezclas de los ácidos grasos monocarboxílicos ( $\alpha$ ) es ventajoso porque estas mezclas proceden de materia grasa de origen animal o vegetal con la denominación de fracciones. Estas fracciones son ricas en radicales hidrocarbonados que comprenden de 16 a 18 átomos de carbono. Pueden citarse de manera no limitativa tratándose de estas fracciones:

- los ácidos grasos oleicos, tal como RADIACID<sup>®</sup> 208 disponible de la empresa OLEON;

15 - los ácidos grasos de girasol, de copra, de colza (RADIACID<sup>®</sup> 166), de soja (RADIACID<sup>®</sup> 110 y RADIACID<sup>®</sup> 121);

- los ácidos grasos de sebo, como RADIACID<sup>®</sup> 401 y RADIACID<sup>®</sup> 403;

20 - los ácidos grasos de sebo hidrogenado como RADIACID<sup>®</sup> 408 y RADIACID<sup>®</sup> 409.

Se obtienen las mezclas ( $\beta$ ) de ácidos grasos policarboxílicos mediante dimerización de fracciones de ácidos grasos monocarboxílicos insaturados que comprenden mayoritariamente radicales hidrocarbonados de 18 átomos de carbono. Los productos correspondientes son esencialmente dímeros (como RADIACID<sup>®</sup> 951 y RADIACID<sup>®</sup> 970) o una mezcla de dímeros y de trímeros (como RADIACID<sup>®</sup> 980).

25 Los productos ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) tienen un índice de acidez (I.A.) comprendido entre 170 y 200 mg KOH/g y un índice de yodo comprendido entre 0 y 140. El índice de acidez representa la cantidad de ácido graso libre y es el número de miligramos de potasio necesarios para neutralizar la acidez de 1 gramo de materia grasa, determinado mediante volumetría. El índice de yodo (I.Y.) representa el número de dobles enlaces en los radicales hidrocarbonados, y corresponde al número de gramos de yodo fijados por cien gramos de materia grasa.

30 Así, RADIACID<sup>®</sup> 208 tiene un I.A. comprendido entre 184 y 196 y un I.Y. comprendido entre 75 y 94. RADIACID<sup>®</sup> 970 tiene un I.A. comprendido entre 188 y 198 y un I.Y. inferior a 94. RADIACID<sup>®</sup> 980 tiene un I.A. de 180 y un I.Y. inferior a 94. RADIACID<sup>®</sup> 403 tiene un I.A. comprendido entre 192 y 198 y un I.Y. de 42 a 51. Los ácidos grasos de copra tienen un I.A. de 250 a 264 y un I.Y. de 6 a 9.

Se prefieren las mezclas de ácidos grasos policarboxílicos de tipo dímero o trímero ( $\beta$ ) debido a una pegajosidad mejorada. La forma ácida de los ácidos grasos puestos en práctica en el HMPSA según la invención es particularmente ventajosa.

40 Según una variante preferida, el HMPSA comprende:

- de 40 al 50% de la mezcla a) de los copolímeros tribloque y dibloque;

45 - del 45 al 55% de resina(s) fijadora(s) b); y

- del 1 al 5% de ácido(s) graso(s) c).

50 Además se incluye preferiblemente una cantidad del 0,1 al 2% de uno o más estabilizantes (o antioxidante) en la composición según la invención. Estos compuestos se introducen para proteger la composición de una degradación resultante de una reacción con oxígeno que es susceptible de formarse mediante la acción del calor, de la luz o de catalizadores residuales en determinadas materias primas tales como las resinas fijadoras. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan los radicales libres y son generalmente fenoles sustituidos como Irganox<sup>®</sup> 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios pueden utilizarse solos o en combinación con otros antioxidantes tales como fosfitos como Irgafos<sup>®</sup> 168 también de CIBA, o incluso con estabilizantes frente al UV tales como aminas.

60 La composición según la invención también puede incluir un plastificante tal como un aceite parafínico y nafténico (como Primol<sup>®</sup> 352 de la empresa ESSO) o incluso una cera de un homopolímero de polietileno (como A-C<sup>®</sup> 617 de Honeywell), o una cera de un copolímero de polietileno y de acetato de vinilo, o incluso pigmentos, colorantes o cargas.

65 La composición de fusión en caliente autoadhesiva según la invención se prepara mediante el simple mezclado de sus componentes a una temperatura comprendida entre 130 y 200°C, hasta la obtención de una mezcla homogénea. Las técnicas de mezclado requeridas se conocen bien por el experto en la técnica.

La presente invención también tiene por objeto un sistema multicapa que comprende:

- 5 - una capa de adhesivo, constituida por la composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión según la invención;
- una capa de soporte imprimible adyacente a dicha capa adhesiva, constituida por papel o por película de polímero de una o más capas;
- 10 - una capa protectora adyacente a dicha capa de adhesivo.

Se prefiere utilizar como capa de soporte imprimible una película bicapa de OPP/PET cuya capa de OPP es adyacente a la capa de adhesivo.

- 15 El HMPSA según la invención se aplica en estado fundido a una temperatura superior a 130°C sobre la capa de soporte imprimible a razón de una cantidad comprendida entre 15 y 30 g/m<sup>2</sup> para constituir la capa de adhesivo. La aplicación se realiza mediante técnicas de recubrimiento conocidas como, por ejemplo, de tipo boquilla de labio (a una temperatura de aproximadamente 160 a 180°C) o de tipo cortina (a una temperatura de aproximadamente 120 a 180°C). La aplicación del HMPSA mediante boquilla de labio se efectúa generalmente sobre la capa protectora,
- 20 laminándose entonces el conjunto sobre la capa de soporte (recubrimiento por transferencia). La aplicación del HMPSA mediante recubrimiento de tipo cortina puede realizarse directamente sobre la capa de soporte, en función de la temperatura de recubrimiento.

- 25 La invención también se refiere a una etiqueta autoadhesiva susceptible de obtenerse mediante transformación del sistema multicapa descrito anteriormente. El procedimiento de transformación puesto en práctica comprende generalmente al menos una etapa de impresión sobre la capa de soporte imprimible y una etapa de corte.

La invención también tiene por objeto un artículo revestido con dicha etiqueta.

- 30 El artículo etiquetado es preferiblemente un envase o recipiente constituido por vidrio o por una materia plástica habitual elegida de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno (PE) o polipropileno (PP). Se prefiere más particularmente una botella de vidrio. Las botellas de vidrio referidas pueden haber recibido o no durante su fabricación un tratamiento de recubrimiento destinado a mantener en el tiempo sus propiedades mecánicas y a protegerlas frente a las rayaduras. Un tratamiento de este tipo conduce, por ejemplo al depósito en la
- 35 superficie del vidrio de una capa de óxido metálico, eventualmente recubierta con una capa suplementaria de naturaleza cerosa.

- 40 La invención se refiere finalmente a un procedimiento de reciclaje de un artículo etiquetado, que comprende una etapa de despegado de la etiqueta mediante inmersión del artículo etiquetado en una disolución acuosa básica mantenida a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C, caracterizado porque el artículo etiquetado es tal como se definió anteriormente.

- 45 El despegado de la etiqueta mediante este procedimiento desemboca ventajosamente en su separación completa del artículo, sin dejar en la superficie de este último residuo de adhesivo y sin que la composición de adhesivo contamine la disolución acuosa básica de lavado. En el marco de una puesta en práctica industrial del procedimiento, da como resultado una menor contaminación de las aguas de lavado y una economía mejorada del procedimiento de reciclaje, concretamente en cuanto a la cantidad de agua consumida. Las etiquetas así separadas de los artículos tratados pueden reunirse y evacuarse del baño de lavado mediante medios mecánicos apropiados.

- 50 El procedimiento objeto de la invención se pone en práctica preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C.

- 55 El poder adhesivo del HMPSA según la invención se evalúa mediante la prueba de pelado (o *peel*) a 180°C sobre placa de vidrio tal como se describe en el método de prueba FINAT n.º 1, publicado en el Manuel Technique FINAT 6ª edición, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y transformadores de etiquetas autoadhesivas. El principio de esta prueba es el siguiente. El HMPSA se recubre previamente a razón de 20 g/m<sup>2</sup> sobre la cara de OPP de una capa de soporte constituida por una película PET de 19 µm de grosor que se lamina sobre una película de OPP de 50 µm de grosor por medio de un pegamento de poliuretano bicomponente. Se corta una probeta en forma de banda rectangular (25 mm x 175 mm) en el soporte autoadhesivo así obtenido. Esta probeta se fija a un
- 60 sustrato constituido por una placa de vidrio. Se deja el conjunto obtenido 20 min a temperatura ambiente. Luego se introduce en un aparato de tracción que puede efectuar el pelado o despegado de la banda a un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza requerida para despegar la banda en estas condiciones. Se expresa el resultado en N/cm. El pelado a 180° sobre placa de vidrio de los pegamentos destinados a la fabricación de etiquetas autoadhesivas es generalmente superior a 2 N/cm, preferiblemente a 4
- 65 N/cm.

El poder adherente inmediato o pegajosidad del HMPSA según la invención se evalúa mediante la prueba de adhesión instantánea denominada de bucle, descrita en el método de prueba FINAT n.º 9. El HMPSA se recubre previamente a razón de 20 g/m<sup>2</sup> sobre una película de OPP de 50 µm de grosor, con objeto de obtener una banda rectangular de 25 mm por 175 mm. Los 2 extremos de esta banda se unen con objeto de formar un bucle cuya capa adhesiva está orientada hacia el exterior. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de un aparato de tracción que puede imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto según un eje vertical con la posibilidad de ir hacia delante y hacia atrás. La parte inferior del bucle colocado en posición vertical se pone en contacto inicialmente con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm en una zona cuadrada de aproximadamente 25 mm de lado. A partir de esta puesta en contacto, se invierte el sentido de desplazamiento de la mordaza. El poder adherente inmediato es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se despegue completamente de la placa. El poder adherente de un PSA es generalmente superior o igual a 1 N/cm<sup>2</sup>.

Se evalúa la capacidad para el despegado en caliente en medio acuoso básico de etiquetas recubiertas con el HMPSA según la invención y fijadas previamente sobre sustrato de vidrio, mediante la prueba siguiente.

Se utilizan botellas de vidrio de diámetro de 5 cm y de altura de aproximadamente 20 cm repartidas en 2 grupos en función de la naturaleza del vidrio que los constituye. Este vidrio presenta en efecto 2 tipos de capa superficial, según el tratamiento de recubrimiento que se haya aplicado durante la fabricación de las botellas. El 1<sup>er</sup> tipo de capa comprende esencialmente óxido de estaño. El 2<sup>o</sup> tipo comprende esencialmente una emulsión de cera de polietileno oxidada que se ha aplicado sobre una capa de óxido de estaño. El 2<sup>o</sup> tipo de capa es característico de botellas de vidrio nuevas. El 1<sup>er</sup> tipo es característico de botellas de vidrio que ya se han sumergido en una disolución acuosa básica, durante al menos un ciclo de limpieza. El 1<sup>er</sup> grupo de botellas se designa a continuación como "SnO", el 2<sup>o</sup> mediante la sigla "PE".

El HMPSA que va a someterse a prueba se recubre sobre la misma capa de soporte y en las mismas condiciones que en la prueba de pelado a 180°. Se corta una etiqueta rectangular (de 7 cm por 5 cm) en el soporte autoadhesivo así obtenido. Se fija sobre una botella de vidrio mediante simple presión, dejándose el conjunto durante 24 horas a temperatura ambiente.

A continuación se sumerge la botella de vidrio etiquetada en un baño de agua termostatzado a 80°C que tiene un pH de 12.

Se evalúa visualmente después de 60 s de inmersión de la botella, el porcentaje de despegado de la etiqueta (a continuación "% de despegado"), y esto para botellas de tipo "SnO" y de tipo "PE".

La cantidad de adhesivo presente en la disolución acuosa básica tras la inmersión de la botella etiquetada y la separación de la etiqueta se mide de la siguiente manera. Durante la puesta en práctica de la prueba anterior, se determina el peso P1 de la etiqueta autoadhesiva antes de su fijación a la botella de vidrio. Tras una duración de inmersión de 20 minutos de la botella y de la etiqueta en la disolución acuosa básica, se recupera la etiqueta que se despega entonces de la botella, se seca a peso constante P2. La diferencia de peso P1-P2, expresada en porcentaje con relación a P1, corresponde a la pérdida de HMPSA de la etiqueta autoadhesiva.

#### **Ejemplo 1:**

Se prepara la composición que figura en la tabla 1 siguiente mediante simple mezclado en caliente a 180°C de los componentes. Esta composición contiene el 0,5% de Irganox<sup>®</sup> 1010 y el 0,5% de Irgafos<sup>®</sup> 168. El contenido de los demás componentes se indica en la tabla 1.

Esta composición contiene el 46% de una mezcla del 70% de un copolímero tribloque de SBS y del 30% de un copolímero dibloque de SB, cuyo contenido global en monómero de estireno es del 30%.

El resultado de la prueba de pelado a 180° sobre vidrio de la composición obtenida es de 4,7 N/cm. La prueba de adhesión instantánea del bucle proporciona 1 N/cm<sup>2</sup>, valor característico de un PSA.

La prueba de despegado en caliente en medio acuoso básico proporciona para los 2 tipos de botellas el 100% de despegado. Tras la separación de la etiqueta no se observa ningún resto de adhesivo sobre la superficie de las botellas.

La pérdida de HMPSA de la etiqueta es inferior al 1%, lo que indica que la disolución acuosa básica de lavado no contiene sensiblemente HMPSA.

#### **Ejemplos 2 y 3:**

Se repite el ejemplo 1 con las composiciones indicadas en la tabla 1. Se obtienen sensiblemente los mismos resultados.

Tabla 1

Componente	Contenido en %		
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Europrène® Sol T 166	32	31	31
Europrène® Sol T6320	14	14	14
Sylvarez® ZT 105 LT	27	26	26
Escorez® 5600	23	22	22
Radiacide® 208	3	3	2
Primol® 352	0	3	4

**Ejemplos 4 a 8:**

- 5 Se repite el ejemplo 1 para las composiciones indicadas en la tabla 2.

Los resultados de las pruebas también se indican en la tabla 2.

- 10 Durante la puesta en práctica de la prueba de despegado en caliente en medio acuoso básico para estos ejemplos, no se observa tras la separación de la etiqueta ningún resto de adhesivo sobre la superficie de las botellas. La pérdida de HMPSA de la etiqueta es del 0%, lo que indica que la disolución acuosa básica de lavado no contiene HMPSA.

Componente	Contenido en %				
	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Europrène® Sol T 166	32	31	31	32	32
Europrène® Sol T6320	14	12	14	14	14
Sylvarez® ZT 105 LT	27	25	25	27	27
Escorez® 5600	23	20	22	23	23
Radiacide® 970	3	3	-	-	-
Radiacide® 403	-	-	3	-	-
Ácido de copra	-	-	-	3	-
Radiacide® 980	-	-	-	-	3
Primol® 352	-	3	4	-	-
A-C® 617	-	5	-	-	-
Pelado a 180° sobre vidrio	4,7	6	2	3,5	6
Adhesión instantánea del bucle (N/cm <sup>2</sup> )	3,4	4,6	1	1	4,6
% de despegado de PE	90	100	30	30	80
% de despegado de SnO	100	100	100	100	100

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de adhesivo de fusión en caliente sensible a la presión (HMPSA) que comprende:
- 5 - a) del 25 al 50% de una mezcla de copolímeros de bloques estirénicos que consiste en del 20 al 90% de uno o más copolímeros tribloque de tipo estireno-butadieno-estireno (o SBS), y del 10 al 80% de uno o más copolímeros dibloque de tipo estireno-butadieno (o SB), estando comprendido el contenido en motivos estirénicos de dicha mezcla entre el 15 y el 40%;
- 10 - b) del 45 al 75% de una o más resinas fijadoras compatibles que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150°C;
- c) del 0,5 al 5,5% de uno o más ácidos grasos cuya cadena hidrocarbonada comprende de 10 a 22 átomos de carbono, en forma ácida o en forma de una sal de un metal alcalino o alcalinotérreo.
- 15 2. HMPSA según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de los copolímeros estirénicos tribloque y dibloque está constituida por del 60 al 80% de SBS y del 20 al 40% de SB.
- 20 3. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el contenido en motivos estirénicos global de la mezcla de los copolímeros estirénicos tribloque y dibloque está comprendido entre el 25 y el 35%.
4. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las resinas fijadoras se eligen de:
- 25 - (i) las colofonias de origen natural o modificadas y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados mediante monoalcoholes o polioles;
- (ii) resinas obtenidas mediante hidrogenación, polimerización o copolimerización de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen aproximadamente 5, 9 ó 10 átomos de carbono procedentes de fracciones del petróleo;
- 30 - (iii) resinas terpénicas, eventualmente modificadas mediante la acción de fenoles; y
- (iv) copolímeros a base de terpenos naturales.
- 35 5. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de reblandecimiento de la o de las resinas fijadoras está comprendida entre 95 y 110°C.
6. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los ácidos grasos se eligen de:
- 40 - ( $\alpha$ ) ácidos grasos monocarboxílicos, saturados o insaturados, puros o en mezclas,
- ( $\beta$ ) mezclas de ácidos grasos policarboxílicos, saturados o insaturados, de tipo dímero o trímero.
7. HMPSA según la una la reivindicación 6, caracterizado porque se utilizan mezclas de ácidos grasos monocarboxílicos ( $\alpha$ ) en forma de fracciones procedentes de materia grasa de origen animal o vegetal.
- 45 8. HMPSA según la reivindicación 6, caracterizado porque se utilizan mezclas de ácidos grasos policarboxílicos de tipo dímero o trímero ( $\beta$ ).
- 50 9. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se pone en práctica la forma ácida de los ácidos grasos.
10. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende:
- 55 - del 40 al 50% de la mezcla a) de los copolímeros tribloque y dibloque;
- del 45 al 55% de resina(s) fijadora(s) b); y
- del 1 al 5% de ácido(s) graso(s) c).
- 60 11. HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque comprende además del 0,1 al 2% de uno o más estabilizantes o antioxidante.
12. Sistema multicapa, que comprende:
- 65 - una capa de adhesivo, constituida por el HMPSA según una de las reivindicaciones 1 a 11;

- una capa de soporte imprimible adyacente a dicha capa de adhesivo, constituida por papel o por película de polímero de una o más capas;

5 - una capa protectora adyacente a dicha capa de adhesivo.

13. Sistema multicapa según la reivindicación 12, caracterizado porque la capa de soporte imprimible es una película bicapa de OPP/PET cuya capa de OPP es adyacente a la capa de adhesivo.

10 14. Etiqueta autoadhesiva susceptible de obtenerse mediante transformación del sistema multicapa según una de las reivindicaciones 12 ó 13.

15. Artículo revestido de la etiqueta según la reivindicación 14.

15 16. Artículo según la reivindicación 15, que consiste en un envase o recipiente constituido por vidrio o por una materia plástica, preferiblemente en una botella de vidrio.

20 17. Procedimiento de reciclaje de un artículo etiquetado, que comprende una etapa de despegado de la etiqueta mediante inmersión del artículo etiquetado en una disolución acuosa básica mantenida a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C, caracterizado porque el artículo etiquetado es según una de las reivindicaciones 15 ó 16.