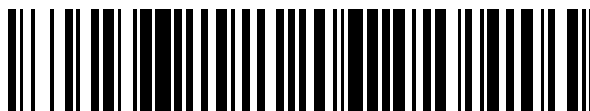


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 185**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 193/04 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

G09F 3/04 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2008 E 08826715 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2164916**

54 Título: **HMPSA para etiqueta autoadhesiva despegable**

30 Prioridad:

29.06.2007 FR 0704678

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

02.12.2013

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:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 432 185 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

HMPSA para etiqueta autoadhesiva despegable

5 La presente invención tiene por objeto una composición adhesiva termofusible sensible a la presión apta para pegar etiquetas autoadhesivas que son despegables, durante un procedimiento de reciclado de artículos a los que éstas se fijan (tales como embalajes y/o recipientes, por ejemplo botellas de vidrio). También se refiere a un sistema multicapa que comprende una capa constituida por dicha composición, una etiqueta autoadhesiva, el artículo etiquetado correspondiente, así como a un procedimiento de reciclado de dicho artículo que comprende una etapa de despegado de la etiqueta.

15 Muchos embalajes y/o recipientes etiquetados se someten, tras retirar su contenido, a tratamientos de limpieza (o de reciclado) bien con vistas a su reutilización, bien, tras su destrucción, con vistas a la recuperación del material que las constituye. Para dichos tratamientos con frecuencia es necesario separar completamente la etiqueta del artículo al cual ésta se fija sin dejar residuos del adhesivo sobre la superficie de éste último, a fin de facilitar el procedimiento de reciclado.

20 Estos procedimientos de reciclado, tal como el que se emplea en la limpieza de botellas de vidrio usadas, por ejemplo de botellas de cerveza, en general comprenden una etapa de inmersión del artículo que se va a limpiar en composiciones acuosas básicas que se mantienen a temperaturas comprendidas entre 60 y 100 °C. Una etapa de este tipo tiene también por objeto despegar y separar la etiqueta que se ha fijado sobre el artículo.

25 Los adhesivos sensibles a la presión (también denominados pegamentos autoadhesivos o bien, en inglés "Pressure Sensitive Adhesives" o PSA) son sustancias que confieren al soporte que revisten una capacidad adherente inmediata a temperatura ambiente (que con frecuencia se designa con el término "adherencia"), el cual permite su adhesión instantánea a un sustrato bajo el efecto de una ligera y breve presión. El uso de los PSA está muy extendido en la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se fijan sobre los artículos a fin de presentar datos (tales como el código de barras, denominación, precio) y/o con fines decorativos.

30 Los PSA en general se aplican mediante procesos de revestimiento continuo sobre la totalidad de la superficie de una capa de soporte imprimible de grandes dimensiones, que consta de una o varias capas de papel o de una película de un material polímero. La capa de adhesivo que reviste la capa de soporte imprimible (en general la cara opuesta a la cara imprimible) se reviste a su vez con una capa protectora (con frecuencia denominada con la apelación inglesa "release liner" o revestimiento de liberación), que por ejemplo consta de una película siliconada. El sistema multicapa obtenido generalmente se acondiciona enrollándolo en forma de grandes bobinas que alcanzan hasta 2 m de anchura y 1 m de diámetro, que pueden almacenarse y transportarse.

40 Este sistema multicapa puede convertirse posteriormente en etiquetas autoadhesivas aplicables por el usuario final, mediante procedimientos de transformación que incluyen imprimir los elementos informativos y/o decorativos deseados en la cara imprimible de la capa de soporte, y a continuación recortarla con la forma y el tamaño deseado. La capa protectora puede retirarse fácilmente sin modificar la capa adhesiva, que permanece fija sobre la capa de soporte imprimible. Tras separarla de su capa protectora, la etiqueta se aplica a una temperatura próxima a la temperatura ambiente sobre el artículo que hay que revestir, bien manualmente, o bien con la ayuda de etiquetadoras en cadenas automatizadas de acondicionamiento.

45 Los PSA permiten, debido a su elevada adherencia a temperatura ambiente, un agarre o enganche rápido de la etiqueta sobre el artículo a revestir (por ejemplo botellas) adecuado para obtener cadencias de producción industrial significativas.

50 La patente US 3763117 describe un PSA a base de acrilato con unas buenas propiedades adhesivas que permiten separarlo fácilmente en caliente mediante una solución acuosa básica.

55 La patente US 5385965 también describe un PSA que permite tras revestirlo sobre un soporte de papel o de película de un material polímero, obtener una etiqueta que se despegas del sustrato bajo la acción de una solución alcalina en caliente. Este PSA se presenta con la forma de una emulsión acuosa de un copolímero a base de acrilato o de un copolímero de tipo estireno-butadieno. El contenido de extracto seco de dicha emulsión no supera el 70 %, de manera que el revestido de este PSA sobre la capa de soporte es complicado debido a la necesidad de una etapa de secado de la emulsión. Además, dichos adhesivos tienen como inconveniente que pasan parcialmente bien disueltas o bien en suspensión a las composiciones acuosas que se emplean en el reciclado de botellas etiquetadas, lo que conlleva para las instalaciones industriales el engorro de tener que retirar dichas composiciones antes de verterlas en el medio ambiente.

65 A través de la patente US 4680333 se conoce una composición adhesiva termofusible sensible a la presión que comprende un copolímero de bloques estireno-isopreno-estireno, una resina alifática con baja temperatura de reblandecimiento y una sal metálica de un ácido graso. Esta composición permite, tras su revestimiento sobre un soporte de papel y la adhesión de dicho soporte sobre un sustrato, despegar el soporte que se fija de esta manera

en cualquier momento, en seco y a temperatura ambiente, sin otro tratamiento, confiriendo de esta manera al soporte revestido un comportamiento de adhesivo reposicionable.

5 Los adhesivos termofusibles (que con frecuencia se designan con la apelación inglesa de "Hot Melt adhesives" o HM) son sustancias sólidas a temperatura ambiente que no contienen ni agua ni disolventes. Se aplican fundidos y se solidifican durante su enfriamiento, formando de esta manera una unión que asegura la fijación de los sustratos a ensamblar. Ciertas colas fusibles se formulan a fin de conferir al soporte que revisten un carácter relativamente duro y desprovisto de adherencia. Otras colas fusibles le confieren al soporte un carácter relativamente blando y una adherencia considerable: se trata de los PSA, cuyo uso está muy extendido en la fabricación de etiquetas autoadhesivas; los adhesivos correspondientes se designan con la apelación de "adhesivos termofusibles sensibles a la presión" o bien, en inglés, con la de "Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive" (o HMPSA).

15 La composición del HMPSA que describe la patente US 4680333 no permite pegar de forma permanente sobre un sustrato la etiqueta a la que reviste, puesto que ésta puede despegarse en seco en cualquier momento.

La solicitud US 2004/0220308 describe una composición adhesiva termofusible que comprende un copolímero de bloque estirénico, un disolvente funcional ácido, como un ácido graso y una resina adherente ácida que tiene un índice de acidez superior a 100.

20 La presente invención tiene como objetivo proponer un adhesivo que permita pegar una etiqueta de forma permanente sobre un artículo, como un embalaje y/o un recipiente (por ejemplo botellas de cristal), y que además ofrece la posibilidad de despegar rápidamente y completamente la etiqueta durante una etapa de inmersión del artículo etiquetado en una solución acuosa básica a una temperatura elevada, permaneciendo el adhesivo tras su separación esencialmente unido a la etiqueta.

25 Actualmente se ha descubierto que dichos objetivos pueden alcanzarse en su totalidad o en parte mediante la composición adhesiva termofusible sensible a la presión, objeto de la presente invención.

30 La invención se refiere por lo tanto a una composición adhesiva termofusible sensible a la presión (HMPSA) que comprende:

- a) de un 25 a un 50 % de uno o varios copolímeros de bloques estirénicos que se seleccionan del grupo que comprende SIS, SIBS, SEBS y SEPS, eventualmente mezclados con una cantidad de copolímero de bloque estirénico SBS inferior a un 50 % en base al peso total de copolímeros de bloques estirénicos;

- b) de un 35 a un 75 % de una o varias resinas adherentes compatibles que tengan una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150 °C y un índice de acidez inferior a 20;

- c) entre un 3 y un 15 % de uno o varios ácidos carboxílicos cuya cadena hidrocarbonada comprenda de 6 a 54 átomos de carbono.

A menos que se indique lo contrario, los porcentajes que se utilizan en el presente texto para expresar cantidades corresponden a porcentajes de peso/peso.

45 La composición de acuerdo con la invención permite obtener, después de revestir con ella un soporte de polipropileno orientado (OPP), la adhesión permanente de éste último a un sustrato de vidrio, correspondiente a una capacidad adhesiva (que se mide mediante el ensayo de desprendimiento a 180° sobre vidrio) ventajosamente comprendida entre 1 y 15 N/cm, preferentemente entre 2 y 10 N/cm. La adhesión del soporte sobre el sustrato de vidrio se mantiene con el tiempo, incluyendo en la presencia de una alta humedad relativa. No obstante, el soporte de OPP que se fija de esta manera al sustrato de vidrio se desprende fácil y completamente durante una etapa de inmersión en un medio acuoso básico, sin dejar ninguna traza de adhesivo sobre dicho sustrato.

55 A diferencia de los PSA a base de acrilato conocidos en el estado de la técnica anterior, la composición de acuerdo con la invención es un HMPSA, cuya forma sólida a temperatura ambiente le permite aplicarse ventajosamente sobre la capa de soporte imprimible de la etiqueta revistiéndola con él en un estado fundido, sin que sea necesario emplear una etapa de secado. Antes del revestimiento, el HMPSA de acuerdo con la invención, puede conservarse, sin ningún inconveniente, en un estado fundido en un recipiente (también llamado fundidor) a una temperatura elevada, que alcanza hasta los 160 °C, durante varias horas e incluso hasta 1 o 2 días.

60 Además, en la etapa de inmersión, el adhesivo permanece esencialmente unido al soporte de OPP tras despegar éste último del sustrato de vidrio. De esta manera, el adhesivo no se disuelve (o no se dispersa), o bien solo en proporciones muy bajas, en las composiciones acuosas que se emplean en el tratamiento de reciclado, lo que evita tratamientos complementarios de descontaminación de los baños de lavado.

65 Los copolímeros de bloques que pueden utilizarse en el HMPSA, de acuerdo con la invención, tienen una masa molar media en peso M_w , que en general está comprendida entre 60 kDa y 400 kDa y constan de bloques de

diversos monómeros polimerizados. Tienen una configuración tri-bloque cuya fórmula general es:



en la que:

- 5
- A representa un bloque estirénico (o poliestireno) no elastómero; y
 - B representa un bloque denominado elastómero que puede ser:
- 10 - poliisopreno: el copolímero de bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-poliestireno, y se denomina: SIS;
- 15 - poliisopreno-polibutadieno: el copolímero de bloque tiene entonces como estructura: poliestireno-poliisopreno-polibutadieno-poliestireno, y se denomina: SIBS;
- 15 - poliisopreno completa o parcialmente hidrogenado: el copolímero de bloque entonces tiene una estructura: poliestireno-poli(etilenpropileno)-poliestireno, y se denomina: SEPS;
- 20 - polibutadieno: el copolímero de bloque tiene entonces una estructura: poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y se denomina: SBS;
- 25 - polibutadieno completa o parcialmente hidrogenado: el copolímero de bloque tiene entonces una estructura: poliestireno-poli(etilenbutileno)-poliestireno, y se denomina: SEBS; eventualmente, este copolímero SEBS puede haberse modificado químicamente con anhídrido maleico.

Estos copolímeros de tri-bloque estirénico pueden obtenerse a través de procesos conocidos per se y están disponibles en el mercado. Los procesos para la obtención de estos productos comerciales en general también conllevan la formación de cantidades variables de compuestos de di-bloque cuya fórmula es A-B. De esta manera que a efectos del presente texto, los términos SIS, SEBS, SEPS y SBS denotan, de hecho, mezclas de tri-bloques y di-bloques. La cantidad de di-bloques puede variar sin ningún inconveniente del 0 al 90 % en base al peso total de copolímeros estirénicos. Además de la estructura lineal de la fórmula (I), los copolímeros de tri-bloque estirénico que pueden utilizarse en el HMPSA, de acuerdo con la invención, también pueden presentar una estructura radial.

Se da por supuesto que el copolímero o los copolímeros de bloques estirénicos que se incluyen en el HMPSA, de acuerdo con la invención, que se seleccionan del grupo que comprende los SIS, SIBS, SEBS y SEPS puede pertenecer solamente a una sola o a varias de estas cuatro familias de copolímeros.

En cuanto a la cantidad de bloques estirénicos, ésta puede variar dentro de unos amplios márgenes, como por ejemplo de un 15% a un 50% (en base al peso total de copolímeros de bloque).

Se podrían citar como ejemplos de productos comerciales:

- 45 - de SIS lineal: Vector® 4411 de la empresa ExxonMobil que tiene un contenido de di-bloques del 0% y un contenido de estireno del 44%; Kraton® D1113 de la empresa Kraton (56% de di-bloque y 16% de estireno); Kraton® D1165 (25% de di-bloque y 30% de estireno);
- de SIS radial: Kraton® D1124 (29% de di-bloques y 30% de estireno); y DPX 586 (80% de di-bloques y 18% de estireno) de la empresa ExxonMobil;
- 50 - de SIBS: Kraton® MD 6455 (35% de di-bloques y 18% de estireno);
- de SBS: Europrene® Sol T 166 (10% de di-bloques y 30% de estireno) de la empresa Polimeri Europa (Italia); Stereon® 840A de la empresa Firestone; y Kraton® D1120 (75% de di-bloques y 30% de estireno); y
- 55 - de SEBS: Kraton® G1726 (70% de di-bloques y 30% de estireno). Kraton® G1924 (30% de di-bloques y 13% de estireno), que se trata de un SEBS injertado con un 1% de anhídrido maleico.

De acuerdo con una variante preferida del HMPSA, de acuerdo con la invención, el contenido de copolímero de bloque estirénico puede variar de un 35 a un 50% e incluso más preferentemente de un 40 a un 45%.

De acuerdo con otra variante igualmente preferida, el copolímero o los copolímeros de bloques estirénicos comprendidos en el HMPSA, de acuerdo con la invención, se seleccionan del grupo que comprende los SIS, SEBS y SEPS, tomados individualmente o como en mezclas. De manera aún más preferida el HMPSA comprende uno o varios copolímeros de bloques SIS.

La resina o resinas adherentes que pueden utilizarse en el HMPSA, de acuerdo con la invención tienen, masas molares medias en peso M_w , en general comprendidas entre 200 y 5000 y particularmente se seleccionan de entre:

- 5 - (i) colofonias de origen natural o químicamente modificadas, tales como por ejemplo la colofonia extraída de la goma del pino, la colofonia de madera extraída de las raíces del árbol y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles tales como el glicerol, pentaeritritol o neopentilglicol;
- 10 - (ii) resinas obtenidas mediante la hidrogenación, polimerización, o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tengan aproximadamente 5, 9 ó 10 átomos de carbono derivados de fracciones del petróleo;
- 15 - (iii) resinas terpénicas que en general son el resultado de la polimerización de hidrocarburos terpénicos, tales como por ejemplo el monoterpeno (o pineno) en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, eventualmente modificadas por la acción de fenoles; y
- (iv) copolímeros a base de terpenos naturales, como por ejemplo estireno/terpeno, alfa-metil estireno/terpeno y vinil tolueno/terpeno.

20 Se selecciona para incluirlas en el HMPSA, de acuerdo con la invención, unas resinas adherentes que tengan una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150 °C y un índice de acidez de cero o inferior o igual a 20.

25 La temperatura (o punto) de reblandecimiento se determina de acuerdo con el ensayo normalizado ASTM E 28, cuyo principio es el siguiente. Un anillo de latón de aproximadamente 2 cm de diámetro se llena con la resina que se va a someter a ensayo en un estado fundido. Después de enfriarla a temperatura ambiente, el anillo y la resina sólida se colocan horizontalmente en un baño de glicerina termostático, cuya temperatura puede variar 5 °C por minuto. Una bola de acero de aproximadamente 9,5 mm de diámetro se centra sobre el disco de resina sólida. La temperatura de reblandecimiento es - durante la fase en la que la temperatura del baño se eleva a razón de 5 °C por minuto - la temperatura a la que el disco de resina fluye una altura de 25,4 mm arrastrada por el peso de la bola.

30 El índice de acidez representa la cantidad de ácido libre y es el número de miligramos de potasio necesarios para neutralizar la acidez de 1 gramo de resina, se determina por potenciometría. El índice de acidez (o IA) de las resinas que pertenecen a las familias de resinas (ii) y (iv) es cero.

35 Las resinas adherentes están disponibles en el mercado y de entre las que tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150 °C y un índice de acidez de cero o inferior a 20, de las familias anteriores pueden mencionarse los siguientes productos:

40 (i) Sylvalite® RE 100S de la empresa Arizona Chemical (un éster de colofonia y pentaeritritol que tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 100 °C y un IA inferior a 10); Dertoline® G2L (temperatura de reblandecimiento de 87 °C e IA de 20); y Dertopoline® CG (temperatura de reblandecimiento de 117 °C e IA de 7) de la empresa francesa DRT; y

45 (ii) Escorez® 5600 disponible en ExxonMobil Chemical, se trata de una resina de dicitlopentadieno hidrogenada modificada con un compuesto aromático (que tiene un M_w de aproximadamente 980 Da y una temperatura de reblandecimiento de 100 °C); Escorez® 5615, de estructura similar (temperatura de reblandecimiento de 115 °C); Escorez® 5400 también de la empresa Exxon Chemicals (temperatura de reblandecimiento de 100 °C); Wingtack® 86 de la empresa Cray Valley; y Regalite® R5100 de Eastman;

50 (iii) Dertophene® T de la empresa DRT (que tiene una temperatura de reblandecimiento de 95 °C y un índice de acidez inferior a 1); y 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; y

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

Con la expresión "resina adherente compatible" se pretende designar una resina adherente que cuando se mezcla en unas proporciones del 50%/ 50% con un copolímero de bloque que se selecciona del grupo que comprende SIS, SIBS, SEBS y SEPS, produce una mezcla sustancialmente homogénea.

60 Se prefieren las resinas adherentes que tengan una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 95 y 120 °C y un índice de acidez inferior a 10, como por ejemplo Escorez® 5600 ó 5615, Sylvarez® ZT 105 LT o bien Sylvalite® RE 100S.

65 De acuerdo con otra variante preferida de la invención, el índice de acidez de las resinas adherentes es prácticamente cero.

El contenido de resina adherente en el HMPSA, de acuerdo con la invención, ventajosamente está comprendido entre un 40 y un 55%.

5 Los ácidos carboxílicos comprendidos en la composición, de acuerdo con la invención, tienen una cadena hidrocarbonada que comprende de 6 a 54 átomos de carbono. Estos ácidos carboxílicos pueden seleccionarse entre:

- (α) ácidos grasos monocarboxílicos, saturados o insaturados, puros o en mezclas;

10 - (β) mezclas de ácidos grasos policarboxílicos, saturados o insaturados del tipo dímero o trímero; y

- (γ) mezclas de ácidos monocarboxílicos policíclicos, saturados o insaturados.

15 Los ácidos grasos monocarboxílicos (α) en general tienen como radical hidrocarbonado una cadena lineal o, eventualmente, ramificada. Cuando se utilizan ácidos puros, se prefieren los radicales hidrocarbonados que comprendan entre 10 y 20 átomos de carbono.

20 El uso de mezclas de ácidos grasos monocarboxílicos (α) es ventajoso ya que estas mezclas se derivan de cuerpos grasos de origen animal o vegetal y se denominan "fracciones". Estas fracciones son ricas en radicales hidrocarbonados que comprenden de 6 a 22 átomos de carbono. Se podrían citar a modo no limitativo, en cuanto a dichas fracciones:

- los ácidos grasos oleicos, tales como el RADIACID® 208 disponible de la empresa Oleon;

25 - los ácidos grasos de girasol, de copra (RADIACID® 600), de colza (RADIACID® 166), de soja (RADIACID® 110 y RADIACID® 121), de palma y de palmiste o derivados del aceite de pino ("tall oil" en inglés);

- los ácidos grasos de sebo, como el RADIACID® 401 y el RADIACID® 403; y

30 - los ácidos grasos de sebo hidrogenados, como el RADIACID® 408 y el RADIACID® 409.

Las mezclas (β) de ácidos grasos policarboxílicos se obtienen por la dimerización de fracciones de ácidos grasos monocarboxílicos insaturados que comprenden mayoritariamente radicales hidrocarbonados de 16 y 18 átomos de carbono. Los productos correspondientes son esencialmente dímeros (como el RADIACID® 951 y el RADIACID® 970) o una mezcla de dímeros y de trímeros (como el RADIACID® 980).

35 Las mezclas de ácidos monocarboxílicos policíclicos (γ) preferentemente derivan de fracciones de origen vegetal ricos en compuestos que tienen de 18 a 22 átomos de carbono y que comprenden 3 ciclos condensados de 6 átomos de carbono cada uno. Ejemplos de dichos compuestos son el ácido abiético, levopimárico, neoabiético, dehidroabiético, palústrico y pimárico. Normalmente, las mezclas (γ) están disponibles en el mercado en forma de:

40 - colofonia de miera (en inglés "gum rosin") extraída de la resina de pino; o

45 - colofonia de aceite de pino (en inglés "tall oil rosin") extraída de los licores negros que son subproductos de la industria papelería.

Podrían citarse a modo de ejemplo de dichos productos el FORAL® AX de la empresa Hércules, que es una colofonia de aceite de pino hidrogenada; la Staybelite® E de la empresa Eastman, que es una colofonia de miera parcialmente hidrogenada; y el Sylvatal® 20/25 de la empresa Arizona Chemical, que es una colofonia de aceite de pino.

50 Los productos (α), (β) y (γ) tienen un Índice de Acidez (IA) (tal y como se ha definido anteriormente) comprendido entre 130 y 280 mg KOH/g y un Índice de Yodo comprendido entre 0 y 140. El Índice de Yodo (IY) representa el número de enlaces dobles en los radicales hidrocarbonados y corresponde al número de gramos de yodo que se fijan en 100 gramos de cuerpos grasos.

55 De esta manera el RADIACID® 208 tiene un IA comprendido entre 184 y 196 y un IY comprendido entre 75 y 94. El RADIACID® 970 tiene un IA comprendido entre 188 y 198 y un IY inferior a 94. El RADIACID® 980 tiene un IA de 180 y un IY inferior a 94. El RADIACID® 403 tiene un IA comprendido entre 192 y 198 y un IY de 42 a 51. El RADIACID® 600 tiene un IA comprendido entre 250 y 264 y un IY de 6 a 9. El FORAL® AX tiene un IA comprendido entre 130 y 160 y un IY de aproximadamente 0, la Staybelite® E tiene un IA de aproximadamente 162, y el Sylvatal® 20/25 tiene un IA de 188 y un IY de aproximadamente 0.

60 Los ácidos carboxílicos de tipo (α) y (β) proporcionan resultados particularmente ventajosos, prefiriéndose los productos de tipo (β) debido a una mejor adherencia del HMPSA.

65

Una cantidad de un 0,1 a un 2% de uno o varios estabilizadores (o antioxidantes) se incluye además preferentemente en la composición, de acuerdo con la invención. Estos compuestos se introducen para proteger la composición de la degradación resultante de una reacción con el oxígeno, que podría formarse debido a la acción del calor, la luz, o de catalizadores residuales sobre ciertas materias primas, tales como las resinas adherentes.

5 Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan los radicales libres y en general son fenoles sustituidos, como el Irganox® 1010 de CIBA. Los antioxidantes primarios pueden utilizarse solos o combinados con otros antioxidantes, tales como fosfitos como el Irgafos® 168, también de CIBA, o bien con estabilizadores UV, tales como aminas.

10 La composición, de acuerdo con la invención, también puede incluir hasta un 20% de un plastificante. Este plastificante puede ser un aceite parafínico o nafténico que puede contener una fracción de compuestos aromáticos (como el Primol® 352 de la empresa Esso) o no contener dicha fracción (como el Nyflex 222B de la empresa Nynas).

15 La composición, de acuerdo con la invención, también puede incluir una cera de un homopolímero de polietileno (como el A-C® 617 de Honeywell) o bien una cera de un copolímero de polietileno y de acetato de vinilo, o también pigmentos, colorantes o materiales de carga.

20 La composición termofusible autoadhesiva de acuerdo con la invención, se prepara mediante una mezcla simple de sus componentes a una temperatura comprendida entre 130 y 200 °C hasta obtener una mezcla homogénea. Las técnicas de mezclado necesarias son bien conocidas para los expertos en la materia.

La presente invención también tiene por objetivo un sistema multicapas que comprende:

25 - una capa adhesiva que consta de la composición adhesiva termofusible sensible a la presión, de acuerdo con la invención;

- una capa de soporte imprimible adyacente a dicha capa adhesiva, que consta de una varias capas de un papel o película polimérica; y

30 - una capa protectora adyacente a dicha capa adhesiva.

Se prefiere usar, como capa de soporte imprimible, una película bicapa de OPP/PET, cuya capa de OPP sea adyacente a la capa adhesiva.

35 El HMPSA de acuerdo con la invención, se aplica en un estado fundido a una temperatura superior a 130 °C sobre la capa de soporte imprimible a razón de una cantidad generalmente comprendida entre 15 y 50 g/m² para constituir la capa adhesiva. La aplicación se realiza mediante técnicas conocidas de revestimiento como por ejemplo, con una boquilla con reborde (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 con una boquilla con reborde en general se efectúa sobre la capa protectora, el conjunto se contraencola (lamina) entonces sobre la capa de soporte (revestimiento por transferencia). La aplicación del HMPSA por revestimiento de tipo cortina puede realizarse directamente sobre la capa de soporte, en función de la temperatura de revestimiento.

45 El sistema multicapas obtenido se presenta con la forma de un rectángulo de mucha longitud y generalmente se acondiciona mediante enrollamiento en forma de una gran bobina que puede alcanzar hasta 2 m de ancho y 1 m de diámetro.

50 La invención también se refiere a una etiqueta autoadhesiva que puede obtenerse mediante la transformación del sistema multicapas descrito anteriormente. El procedimiento de transformación empleado en general incluye:

- una etapa de impresión sobre la capa de soporte imprimible; después

55 - una etapa de corte del sistema multicapas a fin de reducir el ancho del mismo y por lo tanto re-acondicionarlo sobre una bobina de menor anchura; y después

60 - una etapa (denominada "descarte del sobrante") para obtener un sistema multicapas, acondicionado en la bobina de la etapa anterior, en la que la capa protectora, inalterada, se une a la única parte de la capa de soporte impresa que se corresponde en forma y dimensiones a la etiqueta autoadhesiva adaptada para su uso final; esta etapa por lo tanto consiste en el corte selectivo seguido de la eliminación de la parte no deseada de la capa de soporte y de la capa adhesiva, dicha parte con frecuencia se denomina el "esqueleto de la etiqueta".

65 Este último sistema multicapas se emplea en las líneas de acondicionamiento de artículos a etiquetar mediante sistemas automatizados que separan las etiquetas autoadhesivas de la capa protectora y las fijan sobre los artículos a etiquetar.

El objetivo de la invención también tiene por objeto un artículo revestido con la etiqueta autoadhesiva tal y como se ha definido anteriormente.

5 El artículo etiquetado es preferentemente un embalaje o recipiente de vidrio o de uno de los materiales plásticos habituales que se selecciona de entre el tereftalato de polietileno (PET), el cloruro de polivinilo (PVC), el polietileno (PE) y el polipropileno (PP). Se prefiere más particularmente una botella de vidrio. Las botellas de vidrio en cuestión pueden o no haberse sometido durante su fabricación a un tratamiento de revestimiento con objeto de mantener sus propiedades mecánicas con el tiempo y de protegerlas contra las ralladuras. Un tratamiento de este tipo tiene como resultado por ejemplo, el depósito sobre la superficie del vidrio de una capa de óxido metálico, eventualmente
10 revestida con una capa adicional de naturaleza cerosa.

Por último, la invención se refiere a un proceso de reciclado de un artículo etiquetado, que comprende una etapa de desprendimiento de la etiqueta por inmersión del artículo etiquetado en una solución acuosa básica que se mantiene a una temperatura comprendida entre 60 y 100 °C, caracterizado porque el artículo etiquetado es tal y como se ha
15 definido anteriormente.

Ventajosamente, el desprendimiento de la etiqueta mediante este procedimiento resulta en su separación completa del artículo sin dejar ningún residuo de adhesivo sobre la superficie de éste último y sin que la composición adhesiva contamine la solución básica acuosa de lavado. En el contexto de la implementación industrial del procedimiento, éste tiene como resultado una menor contaminación del agua de lavado y una mejora económica del procedimiento de reciclado, en particular en cuanto a la cantidad de agua consumida. Las etiquetas que se separan de esta manera de los artículos tratados pueden recolectarse y retirarse del baño de lavado mediante los medios mecánicos apropiados.

25 El proceso de acuerdo con la invención, se emplea preferentemente a una temperatura de aproximadamente 80 °C.

La capacidad adhesiva del HMPSA de acuerdo con la invención, se determina mediante el ensayo de desprendimiento (o peel) a 180 °C sobre una placa de vidrio, tal y como se describe en el Método de Ensayos FINAT N.º. 1 publicado en el Manual Técnico FINAT, 6ª edición, 2001. La FINAT es la Federación Internacional de
30 Fabricantes de Etiquetas Autoadhesivas y Productos Relacionados. El principio de este ensayo es el siguiente. Se reviste de antemano el HMPSA, a razón de 20 g/m² sobre la cara OPP de una capa de soporte que consta de una película PET de 19 µm de espesor que está contraencolada sobre una película OPP de 50 µm de espesor, mediante una cola de poliuretano bicomponente. Se corta una muestra con forma de tira rectangular (25 mm x 175 mm) del soporte autoadhesivo obtenido de esta manera. Esta muestra se fija sobre un sustrato que consta de una placa de
35 vidrio. El ensamblaje obtenido se deja 20 minutos a temperatura ambiente. Luego se introduce en un aparato de tracción capaz de efectuar el desprendimiento o despegado de la tira en un ángulo de 180° y a velocidad de separación de 300 mm por minuto. El aparato mide la fuerza necesaria para despegar la tira en dichas condiciones. El resultado se expresa en N/cm. La fuerza de desprendimiento a 180 °C sobre una placa de vidrio de las colas que tienen por objeto la fabricación de etiquetas autoadhesivas es en general superior a 2 N/cm, preferentemente a 4
40 N/cm.

La capacidad adherente inmediata o "adherencia" del HMPSA de acuerdo con la invención, se determina mediante el ensayo de adhesión instantánea, denominado de bucle, que se describe en el Método de Ensayos FINAT N.º 9. Se reviste de antemano el HMPSA, a razón de 20 g/m² sobre una película de OPP de 50 µm de espesor, a fin de
45 obtener una tira rectangular de 25 mm por 175 mm. Los 2 extremos de esta tira se unen de manera que formen un bucle cuya capa adhesiva esté orientada hacia fuera. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de un aparato de tracción capaz de imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto a lo largo de un eje vertical, con la posibilidad de ida y vuelta. La parte inferior del bucle colocado en la posición vertical se pone primero en contacto con una placa de vidrio horizontal de 25 mm por 30 mm, sobre un área cuadrada de aproximadamente
50 25 mm de lado. En cuanto se produce dicho contacto, el sentido de desplazamiento de la mordaza se invierte. La capacidad adherente inmediata es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el bucle se desprenda por completo de la placa. La capacidad adherente de un PSA es en general igual o superior a 1 N/cm².

La aptitud para despegarse en caliente en un medio acuoso básico de etiquetas revestidas con el HMPSA de acuerdo con la invención, y que previamente se fijan sobre un sustrato de cristal se evalúa mediante el siguiente ensayo.

Se utilizan botellas de cristal de 5 cm de diámetro y de una altura aproximada de 20 cm distribuidas en 2 grupos, en función de la naturaleza del cristal que las constituyen. Este cristal presenta en efecto 2 tipos de capa superficial, según el tratamiento de revestimiento que se aplique durante la fabricación de las botellas. El primer tipo de capa comprende esencialmente óxido de estaño. El segundo tipo comprende esencialmente una emulsión de cera de polietileno oxidado que se ha aplicado sobre una capa de óxido de estaño. El segundo tipo de capa es típico en las botellas de cristal nuevas. El primer tipo es típico de las botellas de cristal que ya se han sumergido en una solución acuosa básica, durante al menos un ciclo de limpieza. El primer grupo de botellas se designa a continuación "SnO",
60 y el segundo con las siglas "PE".
65

ES 2 432 185 T3

El HMPSA del ensayo se reviste sobre la misma capa de soporte y en las mismas condiciones que en el ensayo de desprendimiento a 180 °C. Se recorta una etiqueta rectangular (de 7 cm por 5 cm) en el soporte autoadhesivo obtenido de esta manera. Se fija sobre una botella de cristal por simple presión, dejándose el conjunto 24 horas a temperatura ambiente.

5 A continuación, la botella de cristal etiquetada se sumerge en un baño termostático de agua a 80 °C que tenga un pH de 12.

10 Tras 60 s de inmersión de la botella se evalúa visualmente el porcentaje de despegado de la etiqueta (en lo sucesivo "% de despegado"), tanto para botellas de tipo "SnO" como de tipo "PE".

15 La cantidad de adhesivo presente en la solución acuosa básica tras la inmersión de la botella etiquetada y la separación de la etiqueta, se mide de la siguiente manera. Durante la realización del ensayo anterior, se determina el peso P1 de la etiqueta autoadhesiva antes de fijarla sobre la botella de cristal. Tras sumergir durante 20 minutos la botella y la etiqueta en la solución acuosa básica, la etiqueta, que ya se ha despegado de la botella se recupera, se seca en peso constante P2. La diferencia de peso P1-P2, expresada en porcentaje con respecto a P1, corresponde a la pérdida de HMPSA de la etiqueta autoadhesiva.

20 Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo meramente ilustrativo de la invención y no deben interpretarse de manera que limiten su alcance.

25 Las composiciones que figuran en la siguiente tabla 1 se preparan simplemente mezclando en caliente a 180 °C los ingredientes indicados. Además de estos ingredientes, estas composiciones también contienen un 0,5 % de Irganox® 1010 y un 0,5 % de Irgafos® 168. El contenido de los otros ingredientes se indica en la tabla 1.

Los resultados de los ensayos efectuados se indican en la tabla 2.

30 Para todos estos ejemplos, durante la realización del ensayo de despegado en caliente en medio acuoso básico, no se observa -tras la separación de la etiqueta- ninguna traza del adhesivo sobre la superficie de las botellas. La pérdida de HMPSA de la etiqueta es de un 0%, lo que indica, para cada uno de estos ejemplos, que la solución acuosa básica de lavado no contiene HMPSA.

Tabla 1

Ingrediente	Contenido en %										
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo. 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Kraton® D1124	40	40	-	31	25	40	40	40	-	-	-
Kraton® D1165	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	40
Vector® 4411	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
Vector® DPX 586	-	-	15	-	-	-	-	-	44	-	-
Kraton® G1726	-	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-
Europrene® Sol T166	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Sylvarez® ZT 105 LT	22	24	21	24	23	20	22	18	21	22	-
Escorez® 5600	20	23	23	21	24	-	-	-	-	-	-
Escorez® 5400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22
Escorez® 5615	-	-	-	-	-	20	20	19	20	20	20
Sylvalite® RE 100S	5	-	-	-	-	5	-	-	4	5	5
Radiacide® 970	4	-	10	-	4	-	-	4	-	-	-
Radiacide® 980	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Radiacide® 600	-	-	-	-	-	6	4	-	-	-	-
Radiacide® 208	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Sylvatal® 20/25									4	4	4
Foral® AX	-	-	-	-	-	-	5	10	-	-	-
Primol® 352	8	8	-	3	8	8	8	8	6	8	8
A-C® 617	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 2

Ensayos	Resultados										
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Pelado a 180° sobre vidrio (N/cm)	6	8	3	5	2	2	2	3	4	5	2
Adhesión instantánea del bucle (N/cm ²)	5	1	4	2	4	1	1	3	4	3	2
% despegado de PE	100	90	90	80	100	80	90	80	80	100	100
% despegado de SnO	100	100	80	100	100	100	100	100	100	100	100

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva termofusible sensible a la presión (HMPSA), que comprende:
- 5 - a) de un 25 a un 50 % de uno o varios copolímeros de bloques estirénicos que se seleccionan del grupo comprendido por los SIS, SIBS, SEBS, y SEPS, eventualmente mezclados con una cantidad de un copolímero de bloque estirénico SBS inferior al 50 % en base al peso total de copolímeros de bloques estirénicos;
- 10 - b) de un 35 a un 75 % de una o varias resinas adherentes compatibles que tengan una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 80 y 150 °C y un índice de acidez inferior a 20;
- c) entre un 3 y un 15 % de uno o varios ácidos carboxílicos cuya cadena hidrocarbonada comprende de 6 a 54 átomos de carbono.
- 15 2. HMPSA de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de copolímero de bloque estirénico puede variar del 35 al 50 %, y preferentemente del 40 al 45 %.
- 20 3. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el o los copolímeros de bloques estirénicos se seleccionan del grupo que comprende SIS, SEBS y SEPS.
4. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el o los copolímeros de bloques estirénicos son SIS.
- 25 5. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las resinas adherentes se seleccionan de entre:
- (i) colofonias de origen natural o químicamente modificadas y sus derivados hidrogenados, deshidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles;
- 30 - (ii) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados que tengan aproximadamente 5, 9 ó 10 átomos de carbono derivados de fracciones del petróleo;
- (iii) resinas terpénicas, eventualmente modificadas por la acción de los fenoles;
- 35 - (iv) copolímeros a base de terpenos naturales.
6. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la o las resinas adherentes tienen una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 95 y 120 °C y un índice de acidez inferior a 10.
- 40 7. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el índice de acidez de las resinas adherentes es prácticamente cero.
- 45 8. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el contenido de resinas adherentes está comprendido entre el 40 y el 55 %.
9. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los ácidos carboxílicos se seleccionan de entre:
- 50 - (α) ácidos grasos monocarboxílicos, saturados o insaturados, puros o en mezcla;
- (β) mezclas de ácidos grasos policarboxílicos, saturados o insaturados, de tipo dímero o trímero;
- 55 - (γ) mezclas de ácidos monocarboxílicos policíclicos, saturados o insaturados.
10. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se utilizan mezclas de ácidos grasos monocarboxílicos (α) en forma de fracciones derivadas de cuerpos grasos de origen animal o vegetal.
- 60 11. HMPSA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque comprende además de un 0,1 a un 2 % de uno o varios estabilizantes y hasta un 20 % de un plastificante.
12. Sistema multicapa que comprende:
- 65 - una capa de adhesivo que consta de la composición adhesiva termofusible sensible a la presión tal y como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11;

- una capa de soporte imprimible adyacente a dicha capa de adhesivo, que consta de una o varias capas de papel o de una película polimérica;

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

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

10 14. Etiqueta autoadhesiva que puede obtenerse a través de la transformación del sistema multicapas tal y como se define en una de las reivindicaciones 12 o 13.

15. Artículo revestido con la etiqueta autoadhesiva que se define en la reivindicación 14.

15 16. Artículo de acuerdo con la reivindicación 15, que consiste en un embalaje o recipiente de cristal o de un material plástico, consistiendo preferentemente en una botella de cristal.

20 17. Procedimiento de reciclado de un artículo etiquetado, que comprende una etapa de despegado de la etiqueta por inmersión del artículo etiquetado en una solución acuosa básica que se mantiene a una temperatura comprendida entre 60 y 100 °C, caracterizada porque el artículo etiquetado es tal y como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16.