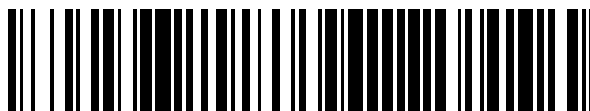


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 507**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

G09F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010** **E 10776624 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2496656**

54 Título: **Etiquetas que pueden desprenderse con líquidos de lavado**

30 Prioridad:

02.11.2009 US 257068 P

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

17.01.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
BEYERS, CORNELIS PETRUS;
DRAGON, ANDREE;
TORRES LLOSA, JOSÉ MARÍA;
MÄURER, RALF;
FLAMING, ERIKA;
WERNZ, UWE y
MIETH, PASCAL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 438 507 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

Etiquetas que pueden desprenderse con líquidos de lavado

La invención se refiere a las llamadas etiquetas Wash-Off. Éstas son etiquetas adhesivas con material soporte hidróinsoluble las cuales pueden adherirse a un objeto por medio de una composición agresiva y las cuales pueden retirarse del objeto con un líquido de lavado. La composición agresiva es una dispersión acuosa, que contiene plastificante, de un copolímero de acrilato ramificado o reticulado con una temperatura de transición vítrea menor o igual a -20°C , compuesto de alquil(met)acrilatos de C_1 a C_{20} , ácidos mono- o dicarboxílicos de C_3 a C_6 , etilénicamente insaturados, copolimerizables, y opcionalmente otros monómeros.

Al usar recipientes reutilizables, usados varias veces, por ejemplo botellas de cerveza, agua o limonada en la industria de bebidas, los recipientes usados se someten a altas cuotas de re-utilización. Los recipientes se limpian antes de rellenarse nuevamente en cada ciclo, en cuyo caso al lavar los recipientes también se retiran las etiquetas. A continuación, los recipientes se llenan nuevamente y de manera correspondiente al tipo de bebida envasada se etiquetan nuevamente. Los recipientes se estandarizan para un determinado grupo de productos, por ejemplo una botella de cerveza, de manera que las botellas recicladas a la cervecería no necesitan clasificarse previamente según los tipos de cerveza como sería el caso para las botellas adornadas de manera permanente. El diferente etiquetado se efectúa por lo regular solamente después del llenado. En el caso de una impresión directa de las botellas, que no pueda lavarse, tienen que mantenerse a disposición altas existencias almacenadas de botellas previamente decoradas que encajen respectivamente. En la industria de las bebidas el lavado de los recipientes se efectúa por lo regular con líquido caliente de lavado como, por ejemplo, lejía de hidróxido de sodio diluida, calentada a 60 a 90°C , sin apoyo mecánico adicional en forma de cepillos, boquillas alta presión, etc.

Debido a las condiciones de lavado estandarizadas en la industria de bebidas hasta ahora se usan etiquetas en su mayoría a base de papel y adhesivos hidrosolubles de cola húmeda a base de caseína. Al retirarse por lavado las etiquetas en la estación de lavado se aprovecha la permeabilidad del papel al agua en tal sentido que el adhesivo de cola húmeda usado habitualmente entra en contacto relativamente rápido con el líquido de lavado en por toda la superficie y en el tiempo de lavado predeterminado, en el transcurso de unos minutos, se desprende totalmente, aunque en cuyo caso entonces el adhesivo pasa por lo regular a solución en el líquido de lavado. Esto tiene la desventaja de que se generan cantidades considerables de agua contaminada con residuos de adhesivo. Principalmente los adhesivos de etiquetas, a base de caseína, usados con frecuencia, dando lugar a una fuerte contaminación del agua de lavado. Por lo tanto se desean sistemas adhesivos que contaminen el agua de lavado lo menos posible.

Con frecuencia se desean las llamadas etiquetas "no label look" (sin apariencia de etiquetas). Éstas son etiquetas de láminas plásticas transparentes que dejan libre la vista sobre el contenido del recipiente y provocan en el espectador la impresión de que el recipiente no tiene etiqueta sino que está impreso o rotulado directamente. En lugar de papel para esto se usan láminas plásticas como material de soporte. Las láminas plásticas tienen la ventaja de que no poseen alta permeabilidad para el líquido de lavado como si la tiene el papel. Tales láminas impiden la entrada del líquido de lavado a la superficie limítrofe de adhesivo y la superficie del recipiente de tal manera que las etiquetas de lámina impermeables, al usar adhesivo convencional, pueden desprenderse solamente de manera lenta del borde de la etiqueta, lo cual sin apoyo mecánico adicional, como por ejemplo cepillos, chorro alta presión, etcétera, no permite en un lapso de tiempo industrialmente justificable en un desprendimiento completo de la etiqueta. Estos medios mecánicos son indeseables debido al alto costo. De la WO 01/46329 se conoce el uso de adhesivo que se disuelve en el líquido de lavado y de material de soporte que se disuelve en el líquido de lavado. Esto conduce derecho a un desprendimiento más rápido pero también a una contaminación alta indeseada del agua residual con materiales orgánicos residuales. De la EP 951004 se conoce el uso de etiquetas de lámina las cuales a temperatura elevada modifican la forma en el dispositivo de lavado, encogiéndose, en cuyo caso las fuerzas que se generan aquí son mayores que las fuerzas adhesivas y la etiqueta se desprende. La desventaja de etiquetas que se curvan, enrollan o cambian de otra manera de la forma plana es que durante la operación de lavado tienen una relativamente alta demanda volumétrica usar dispositivos de lavado estándar de la industria de bebidas pueden conducir a un atascamiento de las cestas relativamente estrechas que se usan en las cuales se insertan las botellas individualmente para la operación de lavado. Las etiquetas que modifican su forma o que están perforadas tal como se conocen para el mejoramiento de la conducta de desprendimiento son más costosas en la producción además debido al tratamiento previo y posterior requerido como una estructura requerida de varias capas. Por lo tanto, se desea un sistema adhesivo con el cual también pueden retirarse mediante lavado láminas convencionales, impermeables e insolubles, principalmente no perforadas e incluso estables bajo el efecto del calor, en cuyo caso el agua de lavado se contamina tan poco como es posible. Otro requisito importante de las etiquetas para recipientes reutilizables es que deben poder desprenderse lo más rápido posible con el líquido de lavado caliente, pero por otro lado presentan una pegadura, que frente al contacto con humedad o agua como, por ejemplo, al almacenar al aire libre (intemperie con agua lluvia) o al enfriar y entrar en contacto con agua de condensación o agua helada es lo más resistente posible. Además, el sistema adhesivo debe ser lo más inocuo posible por razones de salud de tal manera que sea ventajoso su empleo en recipientes para productos alimenticios. Representa un desafío particular encontrar un sistema adhesivo que cumpla los requisitos mencionados, parcialmente antagónicos.

El objetivo fundamental de la invención fue proporcionar etiquetas adhesivas capaces de retirarse mediante lavado las cuales tienen un sistema adhesivo que al almacenar y enfriar normalmente los objetos pegados presentan una resistencia tan alta como sea posible frente al desprendimiento prematuro de las etiquetas al lavar con solución de lavado pero son desprendibles lo más rápido posible y sin residuos, en cuyo caso el adhesivo se queda sobre la etiqueta desprendida lo más completamente posible y en lo posible no alcanza el agua de lavado ni deja en lo posible residuos sobre el sustrato, en cuyo caso no se necesita material de soporte particularmente pretratado o que modifique la forma al lavarse y el adhesivo es lo más inocuo posible para la salud.

El objetivo se logra de acuerdo con la invención mediante una etiqueta adhesiva con material de soporte hidróinsoluble el cual mediante la composición adhesiva aplicada sobre la misma es capaz de adherirse a un objeto y el cual es capaz de desprenderse nuevamente del objeto con líquido de lavado acuoso, básico a temperatura es mayor a 25 °C, en cuyo caso la composición adhesiva es una dispersión polimérica acuosa que contiene

a) al menos un copolímero de acrilato hidróinsoluble, disperso, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres, el cual es ramificado por reticulado, presenta una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20 °C y el cual está compuesto

a1) en al menos 60% en peso, respecto de la suma de los monómeros, de monómeros principales seleccionados de acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀ y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀,

a2) en 0,05 a 3% en peso, respecto de la suma de los monómeros, de al menos un ácido mono- o dicarboxílico de C₃ a C₆ etilénicamente insaturado, copolimerizable y

a3) en 0 a 39,95 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de otros monómeros diferentes de a1 y a2 y

b) al menos un plastificante; y

en cuyo caso la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa mediante un sistema de ramificación o de reticulación el cual se selecciona de

(i) monómeros copolimerizados que se ramifican o se reticulan, en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, seleccionados de monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados capaces de polimerizarse por radicales libres, y

(ii) la adquisición de al menos un compuesto de amino triazina.

Preferentemente el sistema de ramificación y de reticulación son sustancias permitidas por el derecho de productos alimenticios.

La etiqueta adhesiva tiene un material de soporte con una composición adhesiva aplicada a la misma. El material de soporte es hidróinsoluble, es decir no se disuelve en agua a temperatura ambiente (25°C) e idealmente tampoco a las temperaturas de la operación de lavado que pueden encontrarse en un rango de 55 a 90 °C, por ejemplo a 80 °C. El material de soporte puede ser papel o una lámina de plástico. El material de soporte se selecciona preferentemente de copolímero de polietileno, polipropileno, PVC, celulosa, poliacetato, poliéster y ciclo-olefina (COC). El espesor de las láminas es preferentemente de 10 a 200 µm o de 30 a 100 µm. Preferentemente las láminas plásticas son láminas que no son láminas encogidas, que no son estiradas y/o no presentan modificaciones de forma al lavarse bajo el efecto del calor.

La etiqueta adhesiva es desprendible con un líquido de lavado básico a temperaturas elevadas mayores de 25°C. El líquido de lavado tiene un valor de pH básico, principalmente de 9 a 11, por ejemplo aproximadamente 8. La temperatura de lavado en este caso es preferentemente de al menos 50 °C, principalmente 60 a 90°C. Es adecuada, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio al 1-2%.

La composición adhesiva es una dispersión polimérica acuosa. La dispersión polimérica de acuerdo con la invención después de aplicar sobre el material de soporte y después de secar forma un recubrimiento adhesivo. Las dispersiones poliméricas de la invención son dispersiones de polímero en medio acuoso. El medio acuoso puede ser, por ejemplo, agua totalmente desmilitarizada o también mezclas de agua y un solvente miscible con la misma, tales como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Preferentemente no se emplean solventes orgánicos. Los contenidos de sólido de las dispersiones son preferentemente de 15 a 75% en peso, preferiblemente de 40 a 60% en peso, principalmente mayores a 50% en peso. El contenido de sólidos puede ajustarse ajustando la cantidad de agua empleada en la polimerización en emulsión y/o las cantidades de monómeros. El tamaño de partícula promedio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor a 400 nm, principalmente menor a 300 nm. El tamaño de partícula promedio se encuentra particularmente preferible entre 140 y 250 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende aquí el valor d₅₀ de la distribución de tamaño de partículas, es decir el

50% en peso de toda la masa de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrifugación analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie (Química macromolecular) 185 (1984), páginas 1025 - 1039). El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente a un pH mayor a 4, principalmente a un pH entre 5 y 9.

- 5 En lo sucesivo se usan esporádicamente las denominaciones "(met)acrilato..." Y denominaciones similares como una manera de escritura abreviada para "acrilato... o metacrilato..."

La sustancia activa de la composición adhesiva que funge como aglutinante es un copolímero triacrilato que puede producirse mediante polimerización por radicales libres, principalmente mediante polimerización en emulsión de monómeros que pueden polimerizarse por radicales libres. El polímero es hidrofóbico, es decir se disuelve en agua neutra, desmineralizada, a temperatura ambiente (25°C) en menos de 5 % en peso, principalmente en menos de 1 % en peso. El polímero está compuesto en al menos 60% en peso, preferiblemente en al menos 80% en peso, por ejemplo de 80 a 99,9 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de uno o varios monómeros principales (a1), seleccionados del grupo que se compone de acrilatos de alquilo de C_1 - C_{20} , metacrilatos de alquilo de C_1 - C_{20} o su mezcla. Como monómeros principales se prefieren los (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_{10} , principalmente (met)acrilatos de alquilo de C_1 a C_8 o (met)acrilatos de alquilo de C_4 a C_8 y sus mezclas. Muy particularmente se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero contiene al menos un monómero ácido (a2) en una cantidad de 0,05 a 3 % en peso, preferentemente de 0,2 a 2 % en peso. Los monómeros ácidos son ácidos mono- o dicarboxílicos de C_3 a C_6 etilénicamente insaturados, copolimerizables. Monómeros ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico por su mezcla. Particularmente se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico por su mezcla. El contenido de ácido se selecciona ventajosamente de tal manera que sea lo más bajo posible a fin de que el adhesivo no se disuelva o se redisperse, o se disuelva o se redisperse lo menos posible durante la operación de lavado en la solución de lavado básica sino que esencialmente quede adherido a la etiqueta. Por otra parte, el contenido de ácido se selecciona de tal manera que sea suficientemente alto con el fin de que al contacto con el líquido de lavado básico en la superficie límite entre el adhesivo y la superficie del sustrato tenga lugar una alta modificación de la polaridad para que la etiqueta y el adhesivo pegado a la misma se desprendan lo más rápido posible y completamente de la superficie del sustrato.

Además de los monómeros principales y de los monómeros ácidos el polímero puede contener otros monómeros (a3) en una cantidad total de 0 hasta 39,95 o 0,1 hasta 39 % en peso. Los otros monómeros pueden seleccionarse de monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, monómeros polimerizables con al menos un grupo cetona, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, productos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, acrilamidas, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C, con uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Ejemplos de acrilamidas son acrilamida y metacrilamida. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éteres de vinilo metilo o éteres de vinilo isobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómero adicional se prefiere principalmente estireno. Otros monómeros son también, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente estireno. Otros monómeros son también, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met) acrilatos de hidroxialquilo de C_1 - C_{10} . Como otros monómeros pueden mencionarse además mono-(met-)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino-(met-)acrilatos como 2-aminoetil-(met)acrilato.

El copolímero de acrilato es ramificado o reticulado. En una modalidad, la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa de tal modo que en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, preferentemente de 0,01 a 0,06 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, se encuentra copolimerizado al menos un monómero que se ramifica o se reticula. Los monómeros que se ramifican o se reticulan son monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse por radicales libres. Monómeros adecuados que se ramifican o se reticulan son, por ejemplo, acrilatos polifuncionales o metacrilatos polifuncionales, principalmente diacrilatos de alcandiol o dimetacrilatos de alcandiol preferentemente con 2 a 8 átomos de C en el grupo alciano. Son adecuados, por ejemplo, diacrilato de etilenglicol, diacrilatos de propilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de hexandiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanglicol. Tri(met)acrilatos son, por ejemplo, trimetacrilatos de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilatos de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol o trimetacrilato de trimetilolpropano. Otros

monómeros adecuados que se reticular o se ramifican son compuestos de divinilo, principalmente ésteres de vinilo como, por ejemplo, divinilbenceno, succinato de divinilo, adipato de divinilo, maleato de divinilo, oxalato de divinilo, malonato de divinilo o glutarato de divinilo. Particularmente se prefieren los di(met)acrilatos de alcandiol arriba mencionados.

- 5 En otra modalidad la ramificación o la reticulación se efectúan adicionando al menos un compuesto de aminotriazina. La cantidad de compuesto de aminotriazina es preferentemente de 0,01 a 3 partes en peso, principalmente de 0,1 a 2 partes en peso y principalmente preferible de 0,2 a 1,5 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del copolímero de acrilato. Compuestos de amino triazina son, por ejemplo, melamina, benzoguanamina, acetoguanamina y aguanaminas como adipo-, glutaro- o metilglutaroaguanamina y espiroguanaminas. También se
10 consideran compuestos que contienen varios núcleos de amino triazina, por ejemplo condensados. Los compuestos de amino triazina se encuentran preferentemente al menos parcialmente metilados o eterificados. Se prefiere melamina al menos parcialmente metilada y eterificada y compuestos correspondientes que contienen varios núcleos de melamina, por ejemplo 2 a 5 melaminas puenteadas a través de grupos metilol, o sus mezclas. Amino triazina preferidas contienen en promedio 1 a 3, principalmente un núcleo de melamina por molécula. Se prefieren principalmente resinas de melamina/formaldehído. Las aminotriazinas se metilan en promedio con al menos un mol, preferentemente al menos 1,4 mol, particularmente preferible con al menos 1,7 mol de formaldehído por val de grupos amino primarios y estos grupos metilol se eterifican en promedio con al menos 0,5 mol, preferentemente al menos 0,6 mol y particularmente preferible con al menos 0,7 mol de alcoholes primarios por Val del grupo metilol. Alcoholes primarios preferidos para estos son principalmente alcanoles de C₁-C₄. Particularmente se prefiere metanol. Un compuesto de amino triazina preferido es, por ejemplo, hexametoximetilolmelamina, en cuyo caso cada grupo amino de la melamina se metila con dos grupos formaldehído, cada grupo metilo está eterificado con metanol. Compuestos preferidos de amino triazina tienen una solubilidad en agua de al menos 500 g/litro de agua (21 °C, 1 atm absoluto). Los compuestos de amino triazina se emplean con frecuencia en forma de sus soluciones acuosas. Los productos correspondientes son corrientes para el especialista y se encuentran disponibles comercialmente de
25 manera libre en el mercado, por ejemplo, bajo la marca comercial Luwipal® 073 o Saduren® 163 (productos de la empresa BASF SE).

- La preparación de la formulación de adhesivo mezclando el copolímero de acrilato y el compuesto de amino triazina no es crítica y puede efectuarse teóricamente en cualquier secuencia, principalmente en el caso si el copolímero de acrilato se emplea en forma de una dispersión polimérica acuosa y el compuesto de amino triazina se emplea en forma de una solución acuosa. Sin embargo, se prefiere aficionar la solución acuosa del compuesto de amino triazina a la dispersión acuosa de copolímeros de acrilato. Se trata de una formulación acuosa de adhesivo (dispersión acuosa de copolímero de acrilato y solución acuosa de compuesto de amino triazina; cantidad total de solventes orgánicos ≤ 5 % en peso, preferiblemente ≤ 3 % en peso y principalmente preferible ≤ 1 % en peso, cada caso respecto de la formulación acuosa de adhesivo), de modo que el contenido de copolímeros de acrilato compuesto de amino triazina es en suma ≥ 10 y ≤ 70 % en peso, preferiblemente ≥ 20 y ≤ 65 % en peso y principalmente preferible ≥ 45 y ≤ 60 % en peso, cada caso respecto de la formulación acuosa de adhesivo.

- El copolímero de acrilato tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual a -20°C, preferentemente menor o igual a -40°C o menor o igual a -50°C o menor o igual a -55 °C. En tal caso, por temperatura de transición vítrea T_g se entiende el valor límite de la temperatura de transición vítrea a la cual tiende ésta según G. Kanig (Colloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polimere (Revista de coloides y Revista de polímeros), volumen 190, página 1, ecuación 1) con el peso molecular creciente. Como temperatura de transición vítrea T_g en el contexto de esta publicación se entiende aquella temperatura de transición vítrea que puede determinarse según el método DSC (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, medición del punto medio, DIN 53765). Mediante la llamada ecuación de Fox el especialista está en capacidad de identificar copolímeros de acrilato en el rango adecuado de T_g y preparar estos de modo dirigido mediante variación adecuada del tipo y de la cantidad de los monómeros. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con la Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química industrial de Ullmann), volumen 19, página 18, 4a. Edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débilmente reticulados es válida en una buena aproximación:

$$50 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

- En cuyo caso x¹, x², ..., xⁿ significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ significan las temperaturas de transición vítrea de respectivamente sólo uno de los polímeros compuestos de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de monómeros son conocidos y se listan, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de temperatura de transición vítrea de homopolímeros están conformadas, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J.Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989).

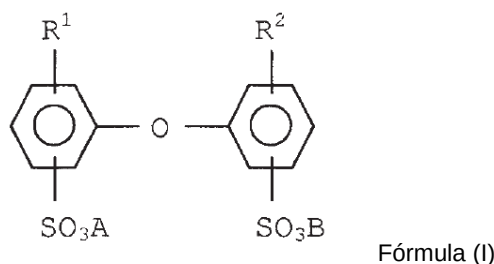
La preparación de los polímeros puede efectuarse mediante polimerización en emulsión en tal caso se trata de un polímero en emulsión. Con frecuencia se usa conjuntamente un auxiliar de dispersión que mantiene distribuidas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las gotas de monómero como también las partículas del polímero generado, obtenidas por la polimerización iniciada por radicales libres y de esta manera garantiza la estabilidad de la dispersión acuosa del polímero generado. Como se consideran tanto los coloides de protección empleados habitualmente para realizar polimerización es en emulsión acuosa por radicales libres como también emulsionantes. Por lo regular, la cantidad de dispersante empleado, principalmente emulsionantes, es de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 1 a 5 % en peso, cada caso respecto de la cantidad total de monómeros.

Los coloides de protección adecuados son, por ejemplo, copolímeros que contienen alcoholes polivinílicos, derivados de celulosa o vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides de protección adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/1, Sustancias macro moleculares, páginas 411 a 420, editorial Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961. Como coloides de protección se toman en consideración polímeros anfílicos, es decir polímeros con grupos hidrófugos e hidrófilos. También pueden ser polímeros naturales como almidón o polímeros sintéticos.

Como emulsionantes pueden considerarse emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Obviamente también pueden usarse mezclas de emulsionantes y/o coloides de protección. No obstante, como auxiliares de dispersión se emplean ventajosamente de manera exclusiva emulsionantes cuyos pesos moleculares relativos se encuentran usualmente por debajo de 1000, a diferencia de los coloides de protección. Estos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. En caso de utilizar mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales tiene que ser compatibles entre sí, lo cual puede verificarse en caso de duda por medio de unos pocos ensayos previos. En general, los emulsionantes aniónicos son compatibles entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo es válido también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos la mayoría de las veces no son compatibles entre sí.

Emulsionantes habituales son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50; residuo de alquilo: C₈ a C₃₆) así como sales de metal alcalino y de amonio de sulfatos de alquilo (residuo de alquilo: C₈ a C₁₂), de hemi-ésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de EO: 3 a 30, residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y alquilfenoles etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquil sulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/1, Sustancias macro moleculares, páginas 192 a 208, editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Compuestos de la fórmula general (I)



Donde R¹ y R² significan alquilo de C₄ a C₂₄ y uno de los residuos R¹ o R² también puede representar hidrógeno, y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio, también han demostrado ser efectivos como sustancias tensioactivas. En la fórmula general I, R¹ y R² significan preferiblemente residuos de alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, principalmente con 6, 12 y 16 átomos de C o átomos de H, en cuyo caso R¹ y R² no son ambos simultáneamente átomos de H. A y B son preferiblemente iones de sodio, potasio o amonio, en cuyo caso particularmente se prefieren iones de sodio. Son particularmente ventajosos los compuestos I, en los cuales A y B son iones de sodio, R¹ es un residuo de alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas industriales que tienen una fracción de 50 a 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca de la Dow Chemical Company). Los compuestos I son conocidos en general, por ejemplo, de la US-A 4 269 749, y se encuentran disponibles en el comercio.

Para la preparación del copolímero de acrilato se usan de manera preferida exclusivamente emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular 30 a 130, preferentemente 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto solamente de agua como también de mezclas de agua y de líquidos

miscibles con la misma, tales como metanol. Preferentemente se usa solamente agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como un proceso de lotes como también en forma de un proceso de alimentación, incluidos procedimientos de etapas o de gradientes. Se prefiere el proceso de alimentación en el que se carga inicialmente una parte de la mezcla de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se introduce continuamente o también por etapas el resto de la mezcla de polimerización, habitualmente a través de varios canales de alimentación separados espacialmente, en los cuales uno o varios monómeros están contenidos en forma pura o emulsionada.

En la polimerización en emulsión pueden emplearse los auxiliares habituales y conocidos tales como, por ejemplo, iniciadores y reguladores hidrosolubles. Los iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox se componen de al menos un reductor casi siempre inorgánico y un oxidante inorgánico u orgánico. Los componentes de oxidación son, por ejemplo, los iniciadores ya previamente mencionados para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino del ácido sulfuroso tales como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas como de acetona o agentes de reducción como ácido hidroximetansulfonato sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse utilizando conjuntamente compuestos metálicos solubles cuyos componentes metálicos pueden presentarse en varios grados de oxidación. Sistemas iniciadores redox usuales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/Na-ácido hidroximetansulfonato o hidroperóxido de ter-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetansulfonato y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se emplean casi siempre en forma de soluciones acuosas, en cuyo caso la concentración inferior se determina por la cantidad de agua justificable en la dispersión y la concentración superior está determinada por la solubilidad del compuesto concernido en agua. En términos generales, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, particularmente preferible de 1,0 a 10 % en peso, respecto de la solución. La cantidad de los iniciadores es en general 0,1 a 10 % en peso, preferible de 0,5 a 5 % en peso, respecto de los monómeros que van a polimerizarse. También pueden usarse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión. Para retirar los monómeros residuales habitualmente se adiciona iniciador incluso después del final de la propia polimerización en emulsión.

En la polimerización pueden emplearse reguladores, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse, por lo cual se disminuye la masa molecular. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol tales como ter.-butilmercaptano, éster etilacrílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, tioglicolato de etilhexilo, n-dodecilmercaptano o ter.-dodecilmercaptano. Además pueden usarse reguladores sin grupo tiol como, por ejemplo, terpinoles.

Obviamente, en la preparación del copolímero de acrilato mediante polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales libres, también pueden emplearse otras sustancias auxiliares opcionales, corrientes para el especialista, tales como, por ejemplo, los llamados espesantes, antiespumantes, agentes de neutralización, sustancias amortiguadoras de pH, agentes conservantes, compuestos de transferencia de cadena del radical y/o materiales de carga inorgánicos.

La composición adhesiva contiene al menos un plastificante. Los plastificantes pueden reducir la temperatura de transición vítrea del polímero. La cantidad a emplear de plastificante es preferentemente de 0,1 a 20 partes en peso, preferentemente de al menos 1, particularmente preferible de al menos 2 partes en peso, respecto de las 100 partes en peso del copolímero de acrilato. La cantidad es preferentemente de máximo 10 partes en peso, particularmente preferible de máximo 7 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero. Muy buenos resultados se logran, por ejemplo, con una cantidad de 2 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de polímero. Los plastificantes son, por ejemplo, ésteres de ácidos y alcoholes adecuados, en cuyo caso los alcoholes tienen preferentemente 6 a 13 átomos de carbono. Por ejemplo, son adecuados los ftalatos o tereftalatos (por ejemplo, ftalato de butil bencilo o ftalato de dioctilo, ftalato de dietilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dibutilo, tereftalato de dioctilo), adipatos (por ejemplo, adipatos de dioctilo), benzoatos, citratos (por ejemplo citrato de trietilo o citrato de acetiltributilo), maleato, oleatos, fosfatos, se va cátodos, estearatos, aceites vegetales epoxidados, derivados de colofonia, di-2-etilhexanoato de trietileneglicol, trimelitato de trioctilo, triacetato de glicerilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, benzoato de dipropilenglicol o plastificantes poliméricos (por ejemplo, polímeros de acrilato con bajo peso molecular que reducen la T_g y el módulo de almacenamiento (Storage Modulus) del copolímero de acrilato) o poli (óxidos de alquileno) plastificantes (por ejemplo, poli (óxidos de etileno) plastificantes) o sulfonamidas (por ejemplo toluenosulfonamida) y similares. Particularmente se prefieren plastificantes líquidos, es decir plastificantes que son líquidos a 20 °C.

En una modalidad preferida el plastificante es un mono- o diéster alifático formado de un ácido dicarboxílico acíclicos o cíclico, con 4 a 20 átomos de C e hidroxialcanos de C_4 a C_{20} , principalmente un adipato de dialquilo

líquidos a 20 °C o un éster de alquílico de ácidos ciclohexandicarboxílicos. Los mono- o diésteres pueden prepararse mediante una esterificación usual de ácido carboxílico e hidroxialcano. El ácido dicarboxílico es principalmente un ácido dicarboxílico con 4 a 8 o 4 a 6 átomos de C. Muy particularmente preferible es un ácido dicarboxílico de C₄, principalmente ácido adípico o ácido 1,2-ciclohexildicarboxílico. El hidroxialcano es principalmente un hidroxialcano con 6 a 15, particularmente preferible con 6 a 11 átomos de C. Principalmente es un hidroxialcano con 9 átomos de C. Preferentemente es un hidroxialcano lineal en el que el átomo de C está sustituido en un extremo de la cadena por un grupo metilo (compuesto iso) y el átomo de C en el extremo opuesto de la cadena está sustituido por el grupo hidroxilo. Particularmente preferible, el plastificante es un diéster, es decir que ambos grupos de ácido carboxílico están esterificados con un hidroxialcano. Un compuesto particularmente preferido es el adipato de diisononilo (número CAS 33703-08-1), el cual se encuentra disponible bajo el nombre comercial Plastomoll® DNA. otro plastificante adecuado es el éster de diisononilo del ácido 1,2-ciclohexildicarboxílico (Hexamoll Dinch®). El copolímero de acrilato o la dispersión acuosa de los copolímeros de acrilato pueden mezclarse con el mono o diéster de manera sencilla. La mezcla obtenida es estable durante el almacenamiento.

La composición adhesiva es preferiblemente mono componente y no es curable con radiación, es decir que no tiene que mezclarse previamente con un segundo componente reactivo antes de la aplicación y no tiene que irradiarse para la curar o activarse del adhesivo.

La etiqueta adhesiva de la invención tiene un material de soporte hidroinsoluble sobre el cual se aplica la composición adhesiva. El material de soporte puede ser, por ejemplo, papel o preferentemente una lámina plástica. Materiales adecuados de lámina se seleccionan, por ejemplo, de poliolefinas (principalmente polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefina, celulosa, poliacetato y poliésteres (principalmente polilactatos biodegradables). Las etiquetas se recubren por un lado con adhesivo, en cuyo caso la superficie recubierta está revestida, al menos parcialmente, con una composición adhesiva según la invención. El adhesivo puede aplicarse al artículo de acuerdo con métodos usuales como con rascador o juntando. La cantidad de aplicación es preferiblemente de 5 a 30 g, principalmente 10 a 20 g, particularmente preferible de 12 a 15 g de sólido por m². Después de aplicar sigue en términos generales una etapa de secado para retirar el agua o el solvente.

Para una buena capacidad de desprendimiento no es obligatoriamente necesario que la etiqueta adhesiva esté perforada o que presente agentes auxiliares similares para hacer posible un contacto rápido de agua de lavado y adhesivo en la operación de lavado. De acuerdo con la invención un desprendimiento recientemente rápido de la etiqueta del sustrato también es posible sin agentes auxiliares de este tipo. Tampoco es obligatoriamente necesario que la etiqueta modifique su forma durante la operación de lavado a fin de aligerar el desprendimiento de la etiqueta por medio de las fuerzas generadas al modificarse la forma. Por lo tanto se prefieren etiquetas adhesivas, en las cuales el material de soporte no está perforado y es estable en su forma en condiciones de lavado.

En las etiquetas adhesivas de la invención después de aplicar sobre el sustrato (por ejemplo vidrio o plástico, como por ejemplo tereftalato de polietileno) y al desprender la etiqueta con líquido de lavado acuoso, básico, quedan adheridos preferentemente, al menos 95% en peso, principalmente 97 a 100 % en peso del copolímero de acrilato de la composición adhesiva sobre la etiqueta desprendida.

En una modalidad de la invención la etiqueta adhesiva es una en la cual el material de soporte es una lámina plástica y en la cual el sistema de reticulación es un diacrilato de alcandiol copolimerizado.

En otra modalidad de la invención la etiqueta adhesiva es una en la que el material de soporte es papel y en la cual el sistema de reticulación es una adición de resina de melamina/formaldehído.

También es objeto de la invención el uso de la composición adhesiva descrita detalladamente arriba para la preparación de etiquetas desprendibles de empaques reutilizables con superficies de vidrio o de plástico con líquido de lavado acuoso, básico. También es objeto de la invención un proceso para desprender etiquetas adhesivas con líquido de lavado acuoso, básico, de superficie del sustrato. En tal caso se preparan una composición adhesiva es una dispersión polimérica acuosa la cual contiene

a) al menos un copolímero de acrilato dispersado, hidroinsoluble, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres, el cual es ramificado por reticulado, presenta una temperatura de transición vítrea menor o igual a -20 °C y el cual está compuesto

a1) en al menos 60 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de monómeros principales seleccionados de acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀ y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀,

a2) en 0,05 a 3 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de al menos un ácido mono- o dicarboxílico de C₃ a C₆, etilénicamente insaturado, capaz de copolimerizarse

y

a3) en 0 a 39,95 % en peso respecto de la suma de los monómeros, de otros monómeros diferentes de los monómeros a1 y a2 y

b) al menos un plastificantes; y

5 en cuyo caso la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa mediante un sistema de reticulación o de ramificación el cual se seleccionan de

(i) monómeros copolimerizados, que se ramifican o se reticulan, en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, seleccionados de monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, y

(ii) adición de al menos un compuesto de aminotriazina.

10 Se prepara una etiqueta, preferentemente de papel o en forma de una lámina plástica y se recubren con la composición adhesiva por un lado total o parcialmente. La etiqueta recubierta con el adhesivo se pega a un sustrato, por ejemplo un empaque de alimentos de vidrio o de plástico, principalmente una botella de bebida. Empaques preferidos son botellas de vidrio o de plástico, por ejemplo de tereftalato de polietileno. La etiqueta se retira lavando con líquido de lavado caliente, básico. Temperatura del líquido de lavado es mayor a 25 °C, preferentemente de al
15 menos 50°C, por ejemplo 60 a 90 °C o aproximadamente 80 °C. El valor de pH del líquido de lavado es básico, es decir mayor a 7, principalmente de 9 a 11, por ejemplo aproximadamente 10.

Las etiquetas adhesivas de la invención se caracterizan porque después de un almacenamiento largo al aire libre, lo que normalmente conduce a un empeoramiento de la capacidad de retirarse lavando, aún pueden retirarse lavando de manera rápida y libre de residuos, principalmente incluso al usar etiquetas de láminas plásticas que normalmente
20 debido a su impermeabilidad al agua se desprenden con dificultad. Se supone que la capa de adhesivo que contiene bajas cantidades de ácido según la invención, al entrar en contacto con líquido de lavado básico comienza a hincharse se forman canales en la superficie limítrofe entre el adhesivo y el vidrio los cuales hacen posible una entrada rápida del agua de lavado mediante una modificación de la tensión superficial de la capa adhesiva hinchada se disminuye la adhesión entre la superficie adhesiva y la superficie del vidrio y la etiqueta se desprende del sustrato
25 por la fractura de la adhesión de la capa de adhesivo. La combinación del contenido de ácido, reticulación y contenido de plastificantes conduce a una pegadura suficientemente estable en las condiciones de uso, a un desprendimiento suficientemente rápido con agua de lavado y un desprendimiento sin residuos sin contaminar el agua de lavado con restos de adhesivo.

Ejemplos

30 En tanto del contexto nuevo no resulte algo diferente, los datos de porcentaje significan siempre porcentajes en peso. El dato de un contenido se refiere al contenido en solución dispersión acuosa.

Se usaron las siguientes materias primas:

Lumiten I-SC: surfactante aniónico, ácido sulfosuccínico, sodio, al 58%

Collacral ® DS 3555: espesante; etoxilados de alcohol graso - uretano, al 20%

35 Ejemplo B1

Composición adhesiva:

83,57 % en peso de copolímero de acrilato hecho de 1 parte en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de acrilato de metilo, 27,3 partes en peso de acrilato de etilhexilo, 63,66 partes en peso de acrilato de n-butilo, 3 partes en peso de estireno y 0,04 partes en peso de diacrilato de 1,4-butandiol

40 3,19 % en peso de plastificante (adipato de diisononilo)

0,83 % en peso del surfactante (Lumiten ® I-SC)

0,2 % en peso de espesante (Collacral ® DS 3555)

12,21 % en peso de agua, desmineralizada

Ejemplo comparativo V1

Tal como el ejemplo B1, sin plastificante

Ejemplo comparativo V2

- 5 Dispersión acuosa de un copolímero de acrilato hecho de 0,5 partes en peso de ácido acrílico, 8 parte en peso de acrilato de metilo, 7,9 partes en peso de metacrilato de metilo, 78,8 partes en peso de acrilato de etilhexilo, 2 partes en peso de estireno, 2 partes en peso de acrilato de hidroxipropilo y 0,8 partes en peso de vinilsulfonato de sodio.

Ejemplo comparativo V3

Dispersión acuosa de un copolímero de acrilato hecho de 0,75 partes en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de acetato de vinilo, 90,25 partes en peso de acrilato de etilhexilo, 2 partes en peso de acrilato de hidroxipropilo y 2 partes en peso de estireno.

10 Ejemplo B2

64,5 partes en peso del copolímero de acrilato del ejemplo V3

16,5 partes en peso de agua, desmineralizada

0,7 partes en peso del surfactante (Lumiten® I-SC)

0,1 partes en peso de antiespumante (Drewplus® T 3211)

- 15 0,4 partes en peso de melamina - agente de reticulación (Saduren® 163)

14,4 partes en peso de éster de resina de colofonia

0,1 partes en peso de espesante (Collacral® DS 3555)

2,9 partes en peso de plastificante (adipato de diisononilo)

Ajuste de pH a aproximadamente 5,0 con lejía de hidróxido de sodio (aproximadamente 0,4-0,5 partes en peso)

20 Ejemplo comparativo V4

Composición adhesiva:

83,57 % en peso de copolímero de acrilato hecho de 1 parte en peso de ácido acrílico, 5 partes en peso de acrilato de metilo, 28 partes en peso de acrilato de etilhexilo, 63 partes en peso de acrilato de n-butilo, 3 partes en peso de estireno.

- 25 3,19 % en peso de plastificante (adipato de diisononilo)

0,83 % en peso del surfactante (Lumiten® I-SC)

0,2 % en peso de espesante (Collacral® DS 3555)

12,21 % en peso de agua, desmineralizada

Ensayos de Wash-Off (arrastre por lavado) después de la intemperie

- 30 Las etiquetas de lámina hecha de láminas de polietileno con un espesor de 80 µm (Renolit® PE 80m) fueron recubiertas con 13-15 g/m² (sólidos) de las composiciones adhesivas B1 y V1-3 y se pegaron a las botellas de vidrio después de secarse.

Las etiquetas de papel (Adicar® WS HG 4) se recubrieron con 14-17 g/m² (sólidos) de las composiciones adhesivas B2 y V4 y después de secarse se pegaron a las botellas de vidrio.

- 35 Después de 30 días de almacenamiento al aire libre (intemperie) las etiquetas se desprendieron a 80°C con un líquido de lavado (solución acuosa de NaOH al 2%, 0,5% Calgonit® 1144). Se midió el tiempo hasta el

desprendimiento total de la etiqueta y se evaluó la forma de la etiqueta desprendida. Los resultados se recopilan en las siguientes tablas.

Tabla 1: ensayo de arrastre por lavado (wash-off) de las etiquetas de lámina

	Tiempo de desprendimiento después de almacenar 7d	Tiempo desprendimiento después de almacenar 30d a la intemperie	Forma de las etiquetas después del desprendimiento
B1	10-30 s	10-40 s	lisa, estable en su forma
V1 (sin plastificante)	30-40 s	40-80 s	lisa, estable en su forma
Lámina encogida (CCL)	10-20 s	10-20 s	Encogida, se enrollan juntas
V2		Después de 10 minutos aún pegadura al 100%	sin desprendimiento
V3 (100 agentes de reticulación)		Después de 10 minutos aún pegadura al 100%	sin desprendimiento
V4	> 3 min		

5 Tabla 2: ensayo de arrastre por lavado (wash-off) de las etiquetas de papel

	Tiempo de desprendimiento después de almacenar 7d	Tiempo de desprendimiento después de almacenar 30d a la intemperie	Forma de las etiquetas después del desprendimiento
B2 (CR092)	20-30 s	30-50 s	lisa, estable en su forma
V3		Después de 10 minutos aún pegadura al 100%	sin desprendimiento

Los ejemplos de la invención muestran una fractura de la adhesión de la capa de adhesivo al desprenderse, es decir el adhesivo permanece adherido a la etiqueta sin dejar residuos sobre la botella de vidrio.

- 10 Las composiciones de la invención B1 y B2 de a las composiciones comparativas por una combinación inesperada de propiedades ventajosas respecto de la buena separación incluso después de haber estado por largo tiempo de interferir y respecto de las formas de la etiquetas lisa y plana después del desprendimiento, con lo cual se impide el riesgo de un bloqueo del dispositivo de lavado.

REIVINDICACIONES

1. Etiqueta adhesiva con material de soporte hidroinsoluble el cual puede adherirse a un objeto por medio de una composición de adhesivo aplicado a la etiqueta y la cual puede desprenderse del objeto con un líquido de lavado acuoso, básico, a temperaturas mayores a 25 °C, en cuyo caso la composición de adhesivo es una dispersión polimérica acuosa que contiene
- a) al menos un copolímero de acrilato dispersado, producido por polimerización por radicales libres, hidroinsoluble, el cual está ramificado o reticulado, presenta una temperatura de transición vítrea menor o igual a -20 °C y el cual está compuesto
- a1) en al menos 60 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de monómeros principales seleccionados de acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀ y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀,
- a2) en 0,05 a 3 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de al menos un ácido mono o dicarboxílico de C₃ a C₆ etilénicamente insaturado, copolimerizable y
- a3) en 0 a 39,95 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de otros monómeros diferentes de los monómeros a1 y a2, y
- b) al menos un plastificante; y
- en cuyo caso la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa mediante un sistema de ramificación o reticulación, el cual se selecciona de
- (i) monómeros copolimerizados que se ramifican o se reticulan en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, los cuales se seleccionan de monómeros con al menos dos grupos insaturados etilénicamente, capaces de polimerizarse por radicales libres, y
- (ii) adición de al menos un compuesto de amino triazina.
2. Etiqueta adhesiva según la reivindicación precedente, **caracterizada porque** el otro monómero a3) se selecciona de monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados, capaces de polimerizarse por radicales libres, de comonómeros copolimerizables con al menos un grupo cetona, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, acrilamidas, haluros de vinilo, ésteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.
3. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los monómeros ácidos a2) se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla.
4. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los monómeros principales a1) se seleccionan de acrilatos de C₄ a C₈, metacrilatos de C₄ a C₈ y sus mezclas.
5. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el copolímero de acrilato presenta una temperatura de transición vítrea de -40 a -60 °C.
6. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la composición adhesiva es mono componente y no es curable mediante radiación.
7. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa mediante un sistema de ramificación o de reticulación el cual se selecciona de
- (i) di(met)acrilatos de alcandiol copolimerizados en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, y
- (ii) adición de resinas de melamina/formaldehído.
8. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el justificante se selecciona de adipatos de dialquilo líquidos a 20 °C.

9. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el copolímero de acrilato de la composición adhesiva después de desprender la etiqueta con el líquido de lavado acuoso, básico permanece adherido a la etiqueta desprendida en al menos 95 % en peso.
- 5 10. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el material de soporte no está perforado y es estable en su forma en condiciones de lavado.
11. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el material de soporte se selecciona de papel, polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.
12. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capacidad de aplicación de la composición adhesiva es de 10 -20 g/m² de sólido.
- 10 13. Etiqueta adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el material de soporte es un plástico y el sistema de reticulación un diacrilato de alcandiol polimerizado o porque el material de soporte es papel y el sistema de reticulación es una adición de resina de melamina/formaldehído.
14. Uso de una composición adhesiva para preparar etiquetas adhesivas desprendibles con líquido de lavado acuoso, básico, de empaques reutilizables con superficies de vidrio o de plástico, en cuyo caso la composición adhesiva es una dispersión polimérica acuosa que contiene
- 15 a) al menos un copolímero de acrilato hidrofóbico, dispersado, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres, el cual es ramificado por reticulación, presenta una temperatura de transición vítrea menor o igual a -20 °C y el cual está compuesto
- 20 a1) en al menos 60 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de monómeros principales seleccionados de acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀ y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀,
- a2) en 0,05 a 3 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, de al menos un ácido mono- o dicarboxílico de C₃ a C₆ etilénicamente insaturados, copolimerizables
- y
- 25 a3) en 0 a 39,95 % en peso respecto de la suma de los monómeros, de otros monómeros diferentes de los monómeros a1 y a2 y
- b) al menos un plastificante, y
- en cuyo caso la ramificación o la reticulación del copolímero de acrilato se efectúa mediante un sistema de ramificación o de reticulación el cual se selecciona de
- 30 (i) monómeros copolimerizados, que se ramifican o se reticulan, en una cantidad de 0,01 a 0,8 % en peso, respecto de la suma de los monómeros, seleccionados de monómeros con al menos dos grupos etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, y
- (ii) adición de al menos un compuesto de amino triazina.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el desprendimiento se efectúa con un líquido de lavado con un pH de 9 a 11 y a una temperatura de 60 a 90°C.