

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 134**

51 Int. Cl.:

C09J 7/38 (2008.01)

C09J 5/00 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

G09F 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2011 PCT/EP2011/064594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12028520**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11749815 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2611877**

54 Título: **Procedimiento para la adhesión y el desprendimiento de etiquetas que se pueden retirar mediante lavado**

30 Prioridad:

31.08.2010 EP 10174653

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

16.10.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;
BEYERS, CORNELIS PETRUS;
DRAGON, ANDREE;
TORRES LLOSA, JOSE MARIA;
FLAMING, ERIKA y
WERNZ, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 686 134 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

Procedimiento para la adhesión y el desprendimiento de etiquetas que se pueden retirar mediante lavado

La invención se refiere a procedimientos para la adhesión y el desprendimiento de etiquetas que se pueden retirar mediante lavado, aplicándose sobre la etiqueta o sobre un sustrato un adhesivo sensible a la presión que puede reticular mediante radiación, adhiriéndose uno con otro la etiqueta y el sustrato, reticulándose el adhesivo sensible a la presión antes de la adhesión mediante irradiación y presentando el adhesivo sensible a la presión antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea de menor o igual a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las etiquetas se pueden retirar mediante lavado con líquido de lavado acuoso básico. En el caso del uso de recipientes multiuso que se reutilizan varias veces, por ejemplo botellas de cerveza, agua o limonada en la industria de las bebidas, los recipientes usados están sometidos a altas cuotas de reutilización. Los recipientes se limpian en cada devolución antes del nuevo envasado, retirándose durante el lavado de los recipientes también las etiquetas. A continuación se vuelven a llenar los recipientes y se etiquetan de nuevo correspondientemente al tipo de bebida envasado. Si los recipientes están normalizados para un determinado grupo de productos como por ejemplo una botella de cerveza, no es necesario preclasificar las botellas que vuelven a la fábrica de cerveza por variedades de cerveza tal como sería el caso con botellas predecoradas de forma permanente. Por norma general, el diferente etiquetado no se realiza hasta después del envasado. En caso de una impresión directa que no se puede retirar mediante lavado de la botella se tienen que mantener grandes reservas en almacén de botellas predecoradas en cada caso de forma adecuada. En la industria de las bebidas, el lavado de los recipientes por norma general se realiza con líquido de lavado caliente, tal como por ejemplo hidróxido de sodio diluido, calentado a de $60\text{ a }90\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mayoría de las veces sin respaldo mecánico adicional en forma de cepillos.

A causa de las condiciones normalizadas de la retirada mediante lavado en la industria de las bebidas se han usado hasta ahora la mayoría de las veces etiquetas a base de papel y adhesivos de cola húmeda solubles en agua a base de caseína o almidón. Al retirar mediante lavado las etiquetas en la estación de lavado se aprovecha la permeabilidad al agua del papel en el sentido de que el adhesivo de cola húmeda usado habitualmente se pone en contacto de forma relativamente rápida con el líquido de lavado en toda la superficie y se desprende por completo en el tiempo de lavado predefinido (en el intervalo de algunos minutos), disolviéndose no obstante entonces el adhesivo por norma general en el líquido de lavado. Esto tiene la desventaja de que se producen cantidades considerables de aguas residuales contaminadas con restos de adhesivo. En particular los adhesivos para etiquetas usados con frecuencia a base de caseína dan lugar a una intensa contaminación del agua de lavado. Por tanto se desean sistemas de adhesivos que contaminen lo menos posible el agua de lavado.

Con frecuencia se desean las denominadas etiquetas "sin aspecto de etiqueta" ("*no label look*"). En este caso se trata de etiquetas de lámina de plástico transparentes que dejan libre la visión al contenido del recipiente y que provocan en el observador la impresión de que el recipiente no presenta etiqueta alguna sino que está impreso o rotulado directamente. En lugar de papel se usan para esto láminas de plástico, como material de soporte. Las láminas de plástico tienen la desventaja de que no poseen la alta permeabilidad para líquido de lavado tal como papel. Tales láminas evitan el acceso del líquido de lavado a la interfase de adhesivo y superficie del recipiente, de tal manera que las etiquetas de lámina no permeables en el caso del uso de adhesivo convencional solo se pueden desprender lentamente desde el borde de la etiqueta, lo que sin un respaldo mecánico adicional tal como por ejemplo cepillos, chorro de alta presión, etc., en un intervalo de tiempo razonable económicamente no permite un desprendimiento completo de la etiqueta. Estos medios mecánicos no se desean a causa de la mayor complejidad.

Por el documento WO 2009/003737 se conocen etiquetas con adhesivos que curan por UV que se pueden disolver con agua. Se emplean etiquetas especiales que o bien se componen de materiales permeables a agua o bien están perforadas. Las etiquetas de materiales convencionales en el caso del uso de los adhesivos y procedimientos de adhesión descritos no se pueden desprender. Por el documento WO 01/46329 se sabe cómo usar un adhesivo que se disuelve y un material de soporte que se disuelve en el líquido de lavado. Esto ciertamente conduce a un desprendimiento más rápido, pero también a una gran contaminación indeseada del agua residual con residuos orgánicos. Por el documento EP 951004 se sabe cómo usar etiquetas de lámina que con mayor temperatura en el dispositivo de lavado mediante pre-contracción cambian la forma, siendo las fuerzas que se presentan en este caso mayores que las fuerzas de adhesión y desprendiéndose la etiqueta. La desventaja de etiquetas que se curvan, que se enrollan o que cambian de otro modo la forma plana es que en el caso del procedimiento de lavado tienen una necesidad de volumen relativamente grande y en el caso del uso de dispositivos de lavado convencionales de la industria de las bebidas pueden conducir a una obturación de las cestas usadas relativamente estrechas en las que se insertan las botellas de forma individual para el procedimiento de lavado. Las etiquetas de láminas que cambian su forma o perforadas, tal como se conocen para la mejora del comportamiento de desprendimiento, además a causa del tratamiento previo o posterior requerido o de una estructura multicapas necesaria son más complejas en su fabricación y, por tanto, también en esencia más caras que las láminas convencionales. Por tanto se desea un sistema de adhesivo con el que se puedan retirar de forma segura y rápida mediante lavado incluso láminas convencionales, no permeables y no solubles, en particular láminas no perforadas y con estabilidad dimensional incluso bajo la acción de calor, debiendo contaminarse en la menor medida posible el agua de lavado. Un requisito importante adicional a las etiquetas para recipientes multiuso es que ciertamente deben poderse desprender lo más rápidamente posible con líquido de lavado caliente, pero mostrar por otro lado una adhesión que sea lo más resistente posible frente al contacto con humedad o agua tal como por ejemplo en el caso del almacenamiento al aire libre (exposición a la intemperie con agua de lluvia) o durante la refrigeración y el contacto con agua de

condensación o helada. Además como el sistema de adhesivo en la medida de lo posible debería ser inocuo en cuanto a la salud, de tal manera que un empleo sobre recipientes de alimentos fuese particularmente ventajoso. Representa un desafío particular encontrar un sistema de adhesivo que cumpla los requisitos mencionados, en parte contradictorios, y que posibilite la adhesión y el desprendimiento de etiquetas de materiales de soporte convencionales.

En el documento DE 103 10 889 se describe un adhesivo sensible a la presión, que contiene un polímero que está formado por monómeros de (met)acrilato, que contiene un fotoiniciador introducido mediante polimerización y que puede reticular por UV. El adhesivo sensible a la presión se puede usar, entre otras cosas, también para adherir etiquetas sobre sustratos.

La invención se basa en el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la adhesión y el desprendimiento de etiquetas que se pueden retirar mediante el lavado, mostrando los objetos con adhesión en caso de almacenamiento y refrigeración normales una resistencia lo más alta posible frente a un desprendimiento prematuro de las etiquetas, pudiendo desprenderse las etiquetas durante lavado con solución de lavado caliente no obstante lo más rápidamente posible y sin residuos, permaneciendo el adhesivo en la medida de lo posible completamente sobre la etiqueta desprendida y en la medida de lo posible no llegando al agua de lavado ni dejando en la medida de lo posible residuo alguno sobre el sustrato, no siendo necesario ningún material de soporte pretratado de forma especial o que cambien la forma durante el lavado y siendo el adhesivo en la medida de lo posible inocuo para la salud.

El objetivo se resuelve de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la adhesión de etiquetas sobre un sustrato, en el que

- sobre la etiqueta o sobre el sustrato se aplica un adhesivo sensible en la presión que puede reticular por radiación,
- se agrupan y adhieren entre sí la etiqueta y un sustrato,
- el adhesivo sensible a la presión antes de la adhesión se reticula mediante irradiación con una dosis de radiación de 6 a 18 mJ/cm²,
- las etiquetas se vuelven a desprender del sustrato con líquido de lavado acuoso básico a temperaturas mayores de 25 °C,

y conteniendo el adhesivo sensible a la presión al menos un polímero de poli(met)acrilato que puede reticular por radiación, que presenta antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea menor o igual a -50 °C y que está compuesto en al menos el 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C1 a C10 y que presenta al menos un fotoiniciador introducido mediante polimerización.

La expresión que puede reticular mediante radiación significa que el adhesivo sensible a la presión contiene al menos un compuesto con al menos un grupo sensible a la radiación y que con la irradiación se induce una reacción de reticulación. La irradiación se realiza preferentemente con radiación actínica, preferentemente luz UV, en particular radiación UV-C.

Preferentemente se aplica el adhesivo sensible a la presión que puede reticular por radiación en un lado del material de etiqueta. A continuación se reticula el adhesivo sensible a la presión mediante irradiación y de este modo se genera una etiqueta adhesiva. El material de soporte de la etiqueta preferentemente es insoluble en agua, es decir, no se disuelve en agua a temperatura ambiente (25 °C) y, de forma ideal, tampoco a las temperaturas del procedimiento de lavado que pueden encontrarse en de 55 a 90 °C, por ejemplo en 80 °C. El material de soporte puede ser papel o una lámina de plástico.

El material de soporte está seleccionado en el caso de láminas de plástico preferentemente de poliolefinas (en particular polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefina, PVC, celulosa, poliacetato, poliéster (en particular polilactatos biodegradables) y copolímero de cicloolefina (COC). El espesor de las láminas es preferentemente de 10 a 200 µm o de 30 a 100 µm. Preferentemente, en el caso de las láminas de plástico se trata de láminas que no son láminas retráctiles, que no están estiradas y/o que con acción de calor durante la retirada mediante lavado no muestra ningún cambio de forma o están perforadas o son permeables a agua. Son materiales de soporte preferentes papel, polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.

La etiqueta adherida sobre el sustrato se puede desprender con un líquido de lavado básico a temperaturas elevadas de más de 25 °C. El líquido de lavado tiene un valor de pH básico, en particular de 8 a 11, por ejemplo de aproximadamente 8. A este respecto, la temperatura de lavado es preferentemente al menos 50 °C, en particular de 60 a 90 °C. Es adecuado por ejemplo hidróxido de sodio acuoso al 1-2 %.

En lo sucesivo se usa ocasionalmente la denominación "(met)acril..." y denominaciones similares como escritura abreviada de "acril...o metacril...".

En el caso del adhesivo sensible a la presión que puede reticular por radiación se trata de un adhesivo a base de un polímero con fotoiniciador introducido mediante polimerización. El polímero se puede preparar mediante la polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados con copolimerización de al menos un compuesto orgánico que puede polimerizar de forma orgánica, sensible a la radiación. Los compuestos orgánicos que pueden polimerizar por radicales sensibles a la radiación se denominan en lo sucesivo de forma abreviada fotoiniciador que puede polimerizar. El fotoiniciador que puede polimerizar se puede incorporar mediante

copolimerización por radicales en la cadena de polímero de copolímeros. Los fotoiniciadores que pueden polimerizar tienen preferentemente la siguiente estructura principal:

A-X-B

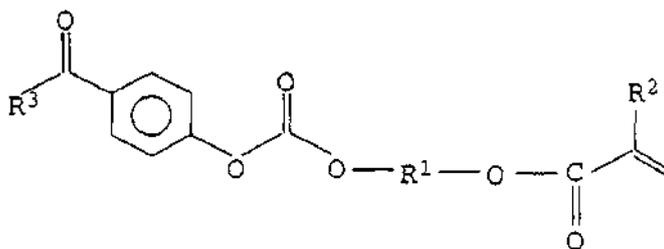
en la que A es un resto orgánico monovalente que presenta como grupo sensible a la radiación preferentemente un grupo fenol,

X es un grupo éster seleccionado de $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$ y $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ y

B es un resto orgánico monovalente que contiene un grupo que puede polimerizar por radicales, etilénicamente insaturado. Los restos A preferentes son restos que contienen al menos un elemento estructural que está derivado de fenonas, en particular de acetofenonas o benzofenonas. Los restos B preferentes contienen al menos un, con preferencia exactamente un grupo acrílo o metacrilo.

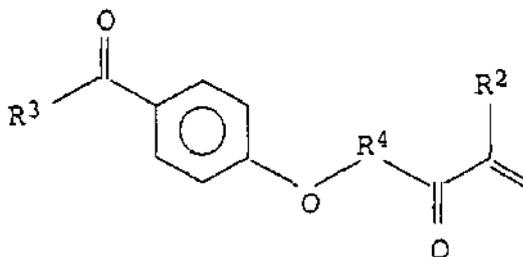
El grupo etilénicamente insaturado puede estar unido directamente al grupo X. Asimismo, el grupo sensible a la radiación puede estar unido directamente al grupo X. Pero se puede encontrar también entre el grupo etilénicamente insaturado y el grupo X, o entre el grupo sensible a la radiación el grupo X en cada caso un grupo espaciador (separador). El grupo espaciador puede presentar por ejemplo un peso molecular de hasta 500, en particular hasta 300 o 200 g/mol.

Son fotoiniciadores adecuados por ejemplo compuestos con unidades estructurales de acetofenona o benzofenona, descritas por ejemplo en el documento EP 377191 A o EP 1213306 A. Un grupo X preferente es el grupo carbonato $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$. Son fotoiniciadores que pueden polimerizar preferentes los compuestos de fórmula:



en la que R1 se refiere a un resto orgánico con hasta 30 átomos de C, R2 a un átomo de H o un grupo metilo y R3 a un grupo fenilo sustituido o no sustituido o a un grupo alquilo C1-C4. R1 se refiere de forma particularmente preferente a un grupo alqueno, en particular a un grupo alqueno C2-C8. R3 se refiere de forma particularmente preferente a un grupo metilo o a un grupo fenilo, de forma muy particularmente preferente un grupo fenilo.

Otros derivados de acetofenona y benzofenona adecuados como fotoiniciadores que pueden copolimerizar son por ejemplo aquellos de fórmula



en la que R2 y R3 tienen el anterior significado y R4 se puede referir a un enlace sencillo o a $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$, en la que n se refiere a un número entero de 1 a 12.

El adhesivo sensible a presión que puede reticular por radiación contiene como principio activo adhesivo principal único un polímero que se puede obtener mediante la polimerización por radicales de monómeros de acrílo, entendiéndose por esto en lo sucesivo también monómeros de metacrilo, y opcionalmente otros monómeros que pueden copolimerizar. Se trata de un polímero de poli(met)acrilato, que está estructurado en al menos el 60 % en peso, de forma muy particularmente preferente en al menos el 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C1 o C10 y que presenta al menos un fotoiniciador introducido mediante polimerización. Se pueden mencionar en particular los (met)acrilatos de alquilo C1-C8, por ejemplo (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo y hexilacrilato de 2-etilo. En una forma de realización de la invención, el polímero de poli(met)acrilato se compone en al menos el 80 % en peso de al menos un acrilato que está seleccionado del grupo compuesto por acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo y sus mezclas o el polímero de poli(met)acrilato se compone en al menos el 90 % en peso de hexilacrilato de 2-etilo. Ajustándose en todos los casos el tipo y la

cantidad de los respectivos monómeros de tal manera que el polímero antes de la reticulación presenta una temperatura de transición vítrea de menor o igual a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se trata preferentemente de un polímero de poli(met)acrilato que puede reticular con luz UV, en el que el fotoiniciador está introducido mediante polimerización, es decir, está unido al polímero. Mediante irradiación con luz rica en energía, en particular luz UV, el fotoiniciador provoca una reticulación del polímero, preferentemente mediante una reacción de injerto química del fotoiniciador con una cadena de polímero adyacente en el espacio. En particular se puede realizar la reticulación mediante la inserción de un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace C-H adyacente con configuración de una agrupación -C-C-O-H. El polímero contiene preferentemente de 0,0001 a 1 mol, de forma particularmente preferente de 0,0002 a 0,1, de forma muy particularmente preferente de 0,0003 a 0,01 mol de fotoiniciador o del grupo molecular que actúa como fotoiniciador, unido al polímero, por 100 g de polímero.

Otros monómeros distintos de acrilatos a partir de los cuales puede estar estructurado adicionalmente el polímero que puede reticular por radiación son por ejemplo 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, halogenuros 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 y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran por ejemplo viniltolueno *a*- y *p*-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-*n*-butil-estireno, 4-*n*-decilestireno y preferentemente estireno. Son ejemplos de los nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo se pueden mencionar por ejemplo metiléteres de vinilo o isobutiléteres de vinilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos se pueden mencionar butadieno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros se consideran en particular también monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos ácido carboxílico. Se pueden mencionar por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros son por ejemplo también monómeros que contienen (met)acrilamida y grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10. Además se pueden mencionar mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glididilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los monómeros que aparte del doble enlace llevan también otros grupos funcionales, por ejemplo isocianato, amino, hidroxilo, amida o glicidilo, pueden mejorar por ejemplo la adherencia sobre sustratos.

Los polímeros se pueden reticular por radiación se pueden preparar mediante la copolimerización de los componentes monoméricos, inclusive del fotoiniciador que se puede copolimerizar mediante el uso de los iniciadores habituales de la polimerización así como opcionalmente de reguladores, polimerizando a las temperaturas habituales en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o solución. Preferentemente, los polímeros se preparan mediante polimerización en emulsión en agua o mediante polimerización de los monómeros en disolventes orgánicos, en particular en disolventes orgánicos con un intervalo de ebullición de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante el uso de las cantidades habituales de iniciadores de la polimerización, que se encuentran en general del 0,01 al 10, en particular del 0,1 al 4 % en peso con respecto al peso total de los monómeros.

Los polímeros se pueden preparar a temperaturas de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente a temperaturas en el intervalo de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones de 0,1 a 100 bar (absoluto), preferentemente a de 0,3 a 10 bar, en presencia del 0,01 al 10 % en peso de peróxidos o iniciadores azoicos como iniciadores de la polimerización con respecto a los monómeros, y en presencia de 0 a 200 % en peso de disolventes indiferentes, preferentemente del 5 al 25 % en peso con respecto a los monómeros, es decir mediante polimerización en solución o sustancia. Preferentemente, la reacción se realiza con vacío creciente, por ejemplo mediante reducción de la presión de presión normal (1 bar) a 500 mbar (absoluto). Los disolventes son por ejemplo hidrocarburos, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, éster etílico de ácido acético, nitrilos tales como acetonitrilo y benzonitrilo o mezclas de los disolventes mencionados. En una forma de realización preferente se usan como disolvente para la polimerización una o varias cetonas con un punto de ebullición de menos de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presión normal (1 bar).

Como iniciadores de la polimerización se consideran por ejemplo compuestos azoicos, peróxidos de cetona y alquil peróxidos, por ejemplo acil peróxidos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de isononanoilo, ésteres de alquilo tales como *terc*-pivalato de *terc*-butilo, *terc*-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, *per*-maleinato de *terc*-butilo, *per*-isononanoato de *terc*-butilo, *per*-benzoato de *terc*-butilo, *per*-2-etilhexanoato de *terc*-amino, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo, peróxido de *terc*-butil cumilo, peróxido de di-*terc*-butilo y peroxodicarbonatos. Además se pueden usar como iniciadores azoicos tales como por ejemplo 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (metil isobutirato) o 2,2'-azobis (2,4-dimetil valerionitrilo).

Para la realización de la polimerización se pueden añadir a la mezcla de reacción también compuestos que reducen el grado de polimerización, los denominados reguladores de la polimerización, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que se van a polimerizar. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol, ejemplo, mercaptanos tales como mercaptoetanol, *terc*-butil mercaptano,

ácido mercaptosuccínico, éster etilhexílico del ácido tioglicólico, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o dodecilmercaptano. En una forma de realización no se emplea ningún regulador del peso molecular.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero que puede reticular por radiación es menor o igual a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ o menor o igual a $-55\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de -60 a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ o de -60 a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura de transición vítrea se puede determinar según procedimientos habituales tales como por análisis diferencial o calorimetría diferencial de barrido (véase por ejemplo norma ASTM 3418/82, la denominada "temperatura de punto medio"). El polímero que puede reticular por radiación tiene preferentemente un valor de K de 30 a 80, de forma particularmente preferente de 40 a 60, medido en tetrahidrofurano (solución al 1 %, $21\text{ }^\circ\text{C}$). El valor de K según Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad del polímero.

- 5
10
15
- Mediante la denominada ecuación de Fox es posible para el experto en la materia identificar de antemano copolímeros en el intervalo de T_g adecuado y preparar los mismos de forma específica mediante una variación adecuada del tipo y la cantidad de los monómeros. Según Fox (TG Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, tomo 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos como mucho débilmente reticulados con una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_{g1} + x^2/T_{g2} + \dots x^n/T_{gn},$$

en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ significa la fracción en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$, las temperaturas de transición vítrea de los polímeros estructurados en cada caso solo a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y están indicados por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; forman otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros por ejemplo. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

- 25
30
- El adhesivo sensible a la presión que puede reticular por radiación se emplea preferentemente como un denominado adhesivo sensible a la presión fusible (Hot-Melt), es decir, en forma fusible sin disolvente. El disolvente debido a la producción se retira de antemano según procedimientos adecuados, preferentemente hasta un contenido residual de menos del 0,5 % en peso con respecto al polímero. Para la producción de los revestimientos se aplican los adhesivos sensibles a la presión fusible como masa fundida sobre los materiales que se van a revestir, por ejemplo etiquetas, estando revestida la superficie revestida al menos en parte con un adhesivo de acuerdo con la invención.
- El adhesivo sensible a la presión fusible se puede aplicar como masa fundida, es decir en general a temperaturas de 80 a $160\text{ }^\circ\text{C}$. La cantidad de aplicación del adhesivo sensible a la presión es preferentemente de 10 a 20 g/m^2 , de forma particularmente preferente de 12 a 18 g/m^2 o de 14 a 16 g/m^2 . Son espesores de capa preferentes por ejemplo 10 a 20 micrómetros.

- 35
40
- Los polímeros que pueden reticular se pueden irradiar entonces con radiación rica en energía, preferentemente luz UV, en particular radiación UV-C (200 - 280 nm), de tal manera que se produce una reticulación. En general, los sustratos revestidos se colocan para esto sobre una cinta transportadora y la cinta transportadora se hace pasar al lado de una fuente de radiación, por ejemplo una lámpara UV. El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración y de la intensidad de la irradiación. De acuerdo con la invención, la dosis de radiación asciende a de 6 a 18 mJ/cm^2 , preferentemente de 6 a 15 mJ/cm^2 , de 8 a 15 mJ/cm^2 o de 8 a 12 mJ/cm^2 . Como irradiadores de UV se pueden emplear los radiadores habituales, por ejemplo lámparas de presión media de mercurio con una potencia de radiación de 80 a 240 vatios/cm.

La relación de dosis de radiación a la cantidad de aplicación asciende preferentemente a de 3 a 15 J/g o de 4 a 13 J/g .

- 45
- El adhesivo sensible a la presión para la producción de etiquetas adhesivas sensibles a la presión se puede aplicar por ejemplo también en la aplicación de transferencia sobre soportes tales como papel o láminas de polímero al aplicarse en primer lugar sobre materiales de soporte con revestimiento adhesivo, por ejemplo papel tratado con silicona e irradiándose y laminándose a continuación por ejemplo sobre papel. Después de la retirada del papel tratado con silicona, la capa pegajosa opcionalmente se puede volver a irradiar. Los adhesivos sensibles a la presión se pueden modificar y/o confeccionar de forma en sí habitual.

- 50
- El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la invención es un material que en particular después de la reticulación mediante irradiación presenta propiedades de adhesivo sensible a la presión. Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico cuya película unida a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$) en estado seco permanece de forma permanente pegajoso y con capacidad de adhesión.

- 55
- La etiqueta revestida con adhesivo se adhiere sobre un sustrato, por ejemplo un envase de vidrio o plástico, en particular una botella de bebida. Los envases preferentes son envases alimentarios, por ejemplo bebidas de vidrio o plástico, por ejemplo de poli(tereftalato de etileno). Son otros sustratos adecuados por ejemplo bandejas o fuentes, tales como se usa por ejemplo en aviones. La etiqueta se puede retirar mediante el lavado con un líquido de lavado

básico calentado. La temperatura del líquido de lavado es mayor de 25 °C, preferentemente al menos 50 °C, por ejemplo de 60 a 90 °C o aproximadamente 80 °C. El valor de pH del líquido de lavado es básico, es decir, mayor de 7, en particular de 9 a 11, por ejemplo aproximadamente 10.

5 El objeto de la invención es un procedimiento para la adhesión de etiquetas sobre un sustrato y el posterior desprendimiento de las etiquetas, adhiriéndose las etiquetas tal como se ha descrito anteriormente sobre un sustrato y volviendo a desprenderse del sustrato con un líquido de lavado acuoso básico a temperaturas superiores a 25 °C. El caso de etiquetas adhesivas de acuerdo con la invención después de la adhesión sobre un sustrato (por ejemplo vidrio o plástico tal como por ejemplo poli(tereftalato de etileno)) y el posterior desprendimiento de la etiqueta con
10 líquido de lavado acuoso básico queda adherido preferentemente al menos en el 95 % en peso, en particular del 97 al 100 % en peso del adhesivo sensible a la presión sobre la etiqueta desprendida. Al final del procedimiento de lavado permanece preferentemente como máximo al 5 % o como máximo al 2 %, por ejemplo del 0 al 2 % de etiquetas no desprendidas sobre el sustrato.

15 Para una buena capacidad de desprendimiento no es necesario de forma obligada que la etiqueta adhesiva sea permeable a agua, esté perforada o presente medios auxiliares similares para posibilitar un contacto rápido del agua de lavado y el adhesivo durante el procedimiento de lavado. De acuerdo con la invención es posible incluso sin tales medios auxiliares un desprendimiento rápido suficiente de la etiqueta del sustrato. Tampoco es necesario de forma obligada que la etiqueta cambie su forma durante el procedimiento de lavado para facilitar mediante las fuerzas que aparecen con el cambio de forma el desprendimiento de la etiqueta. Por tanto se prefieren etiquetas adhesivas en las que el material de soporte no sea permeable a agua o no esté perforado o tenga estabilidad dimensional en las
20 condiciones de la retirada por lavado.

25 Las etiquetas adhesivas de acuerdo con la invención se caracterizan porque incluso después de un almacenamiento prolongado al exterior, lo que normalmente conduce a un empeoramiento de la capacidad de retirada mediante lavado, aún se pueden retirar mediante lavado rápidamente y sin residuos, en particular también en el caso del uso de etiquetas de láminas de plástico que normalmente son difícilmente desprendibles a causa de su impermeabilidad a agua.

30 También es objetivo de la invención el uso del adhesivo sensible a la presión que puede reticular por radiación que se ha descrito anteriormente, y en detalle para la producción de etiquetas que se pueden adherir y retirar mediante lavado después de la irradiación con una dosis de radiación de 5 a 18 mJ/cm², conteniendo el adhesivo sensible a la presión al menos un polímero que puede reticular por radiación que antes de la reticulación presenta una temperatura de transición vítrea de menor o igual a -50 °C y que se compone al menos del 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C1 a C10 y que presenta al menos un fotoiniciador introducido mediante polimerización.

Ejemplos

Siempre que no se deduzca otra cosa del contexto, las indicaciones en porcentaje significan siempre porcentaje en peso. La indicación de un contenido se refiere al contenido en solución o dispersión acuosa.

35 Ejemplo B1:

Adhesivo sensible a la presión fusible: copolímero de acrilato de hexilacrilato de 2-etilo, metacrilato de metilo y fotoiniciador introducido mediante polimerización

Tg = -60 °C

Ejemplo comparativo V1:

40 Adhesivo sensible a la presión fusible acResin 204 UV: copolímero de acrilato de acrilato de n-butilo, hexilacrilato de 2-etilo, acrilato de metilo, ácido acrílico y fotoiniciador introducido mediante polimerización

Tg = -34 °C

Ensayos de retirada mediante lavado (Wash-Off)

45 Se revistieron etiquetas de lámina de láminas de polietileno con un espesor de 85 µm (Renolit® PE 85 µ) y un tamaño de 60 x 80 mm con las cantidades de adhesivo sensible a la presión fusible indicadas en cada caso en la siguiente tabla y se adhirieron después del secado sobre botellas de vidrio.

50 Después del almacenamiento de las botellas etiquetadas se desprendieron las etiquetas a 75-80 °C con un líquido de lavado (solución de NaOH acuosa al 2 %, 0,5 % de Calgonit® 1144). Se midió el tiempo hasta el completo desprendimiento de la etiqueta y se valoró la forma de la etiqueta desprendida. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 1: ensayos de retirada mediante lavado etiquetas de lámina

Ejemplo	Cantidad de aplicación [g/m ²]	Dosis UV-C [mJ/cm ²]	Tiempo de desprendimiento después de 7 días de almacenamiento	Tiempo de desprendimiento después de 30 días de exposición a la intemperie en el exterior	Forma de la etiqueta después de desprendimiento
B1 Tg - 60 °C	14-16	8	15-50 s	20-50 s	liso, con estabilidad dimensional
B1 Tg - 60 °C	20	15	24 s		
B1 Tg - 60 °C	20	5	> 8 min		sin desprendimiento completo
V1 Tg - 34 °C	14-16	20	después de 10 min a un 100 % de adhesión	después de 10 min a un 100 % de adhesión	sin desprendimiento
V1 Tg - 34 °C	14-16	10	después de 10 min a un 100 % de adhesión	después de 10 min a un 100 % de adhesión	sin desprendimiento

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran una rotura de la adhesión de la capa de adhesivo durante el desprendimiento, es decir, el adhesivo permanece adherido en la etiqueta sin que queden residuos sobre la botella de vidrio.

5

Los ejemplos de acuerdo con la invención se caracterizan frente a las composiciones comparativas por una combinación inesperada de propiedades ventajosas con respecto a un buen desprendimiento incluso después de una exposición prolongada a la intemperie en el exterior y con respecto a formas planas lisas de etiquetas después del desprendimiento, por lo que se evita el riesgo de un bloqueo del dispositivo de lavado.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la adhesión de etiquetas sobre un sustrato y posterior desprendimiento de las etiquetas, en el que

- se aplica sobre la etiqueta o sobre el sustrato un adhesivo sensible a la presión que puede reticular por radiación,
- se agrupan y adhieren entre sí la etiqueta y el sustrato,
- se reticula el adhesivo sensible a la presión antes de la adhesión mediante irradiación con una dosis de radiación de 6 a 18 mJ/cm²,
- se vuelven a desprender las etiquetas del sustrato con líquido de lavado acuoso básico a temperaturas superiores a 25 °C

y el adhesivo sensible a la presión contiene al menos un polímero de poli(met)acrilato que se puede reticular por radiación, que presenta antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea inferior o igual a -50 °C, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial según ASTM 3418/82 y se compone en al menos el 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo C1 a C10 y presenta al menos un fotoiniciador introducido mediante polimerización.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la cantidad de aplicación del adhesivo sensible a la presión asciende a de 12 a 18 g/m².

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación de dosis de radiación a cantidad de aplicación asciende a de 3 a 15 J/g.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero que se puede reticular por radiación presenta antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea de -40 a -60 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la irradiación se realiza con luz UV.

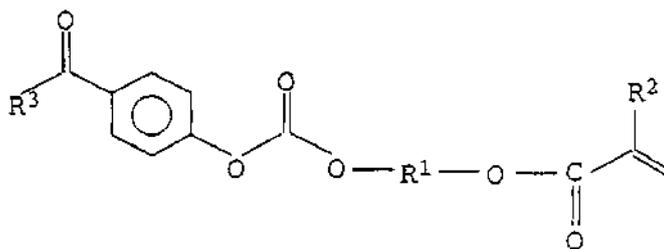
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el fotoiniciador en forma no introducida mediante polimerización presenta la estructura general A-X-B, en la que

A es un resto orgánico monovalente que presenta un grupo fenona,

X es un grupo éster seleccionado de -O-C(=O)-, -(C=O)-O y -O-(C=O)-O-,

y B es un resto orgánico monovalente que contiene un grupo etilénicamente insaturado que puede polimerizarse por radicales.

7. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el fotoiniciador en forma no introducida mediante polimerización presenta la estructura general



en la que R1 representa un resto orgánico divalente con hasta 30 átomos de C, R2 representa un átomo de H o grupo metilo y R3 representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido o representa un grupo alquilo C1-C4.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo sensible a la presión contiene al menos un polímero de poli(met)acrilato que se puede reticular por radiación, estando compuesto el polímero de poli(met)acrilato en al menos el 80 % en peso de al menos un acrilato que está seleccionado del grupo compuesto por acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, hexilacrilato de 2-etilo y sus mezclas.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo sensible a la presión contiene al menos un polímero de poli(met)acrilato que se puede reticular por radiación, estando compuesto el polímero de poli(met)acrilato en al menos el 90 % en peso de hexilacrilato de 2-etilo.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de soporte de la etiqueta está seleccionado de papel, polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de soporte de la etiqueta no está perforado y tiene estabilidad dimensional en las condiciones de retirada mediante lavado.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el sustrato está seleccionado de envases con superficies de vidrio o de plástico.
13. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el desprendimiento se realiza con un líquido de lavado con un pH de 9 a 11 y a una temperatura de 60 a 90 °C.
- 5 14. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo sensible a la presión después del desprendimiento de la etiqueta con líquido de lavado acuoso básico queda adherido en al menos el 95 % en peso sobre la etiqueta desprendida y/o como máximo al 2 % de etiquetas no desprendidas permanecen sobre el sustrato.
- 10 15. Uso de un adhesivo sensible a la presión que se puede reticular por radiación para la fabricación de etiquetas que se pueden adherir y que se pueden retirar mediante lavado después de la irradiación con una dosis de radiación de 6 a 18 mJ/cm², conteniendo el adhesivo sensible a la presión al menos un polímero de poli(met)acrilato que se puede reticular por radiación, que presenta antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea inferior o igual a -50 °C, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial según la norma ASTM 3418/82 y se compone en al menos el 60 % en peso de (met)acrilato de alquilo C1 a C10 y presenta al menos un fotoiniciador introducido mediante polimerización.
- 15