



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 488**

51 Int. Cl.:  
**C09J 123/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07016062 .7**

96 Fecha de presentación : **16.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2031032**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Adhesivo redisoluble en agua.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.05.2010**

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **De Calmes, Nicolas;**  
**Dallalibera, Sandrine;**  
**Cavalli, Dario y**  
**Colson, Amelie**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 339 488 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

Adhesivo redisoluble en agua.

5 La presente invención se refiere a materiales adhesivos acuosos que comprenden polímeros naturales específicos para unir sustratos de papel o película a superficies duras, más particularmente superficies plásticas o vidrio, que pueden retirarse con soluciones alcalinas.

10 Se sabe desde hace algún tiempo que pueden usarse preparaciones de adhesivo acuoso para unir sustratos permeables al agua. Un campo principal de aplicación, por ejemplo, es el etiquetado de botellas. Por ejemplo, en DE 195 21 564 A se propone formar un sistema adhesivo para el etiquetado de envoltorios a partir de un adhesivo de captación y un adhesivo de superposición. Se dice que el adhesivo de captación tiene alta resistencia adhesiva en húmedo y consiste en de 5 a 85% en peso de un polímero soluble en agua basado en caseína, almidón, dextrina, glucosa, poli (alcohol vinílico), poliviniluretano o poli(ácido acrílico).

15 DE-OS 21 07 651 describe un procedimiento para la producción de un látex de polímero mecánicamente estable que consiste en monómeros hidrófobos y monómeros carboxifuncionales. Además de la producción de los látices, el documento también describe su uso para el tratamiento de materiales textiles o para la pigmentación en la producción de pinturas pigmentadas. Sin embargo, no hay ninguna sugerencia de que los productos de neutralización del látex sean adecuados como adhesivos.

20 WO 93/03111 describe adhesivos que contienen agua para el etiquetado de botellas. Estos adhesivos de etiquetado se basan en una cola, una colofonia, una resina sintética y alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados. No hay ninguna referencia al uso de polímeros modificados específicos.

25 EP 1025179 A1 describe adhesivos que contienen agua para sustratos hidrófobos que contienen un copolímero acrílico basado en una combinación de monómeros que tienen grupos ácidos y monómeros hidrófobos. Adicionalmente, los aditivos generalmente conocidos pueden estar presentes en tal dispersión de adhesivo.

30 Aunque las superficies hidrófobas pueden unirse bien con colas basadas en caseína, pueden emitirse olores desagradables bajo condiciones adversas en procedimientos de limpieza industriales usados para retirar las etiquetas. El uso de polímeros de ácido (met)acrílico evitará tales olores, pero tales adhesivos tienen algunas desventajas en sus propiedades de adhesión bajo diferentes condiciones ambientales. Así, es necesario que las etiquetas encoladas sobre un sustrato con tal adhesivo sean estables bajo condiciones húmedas y frías durante el almacenamiento pero se retiren fácilmente por lavado en el procedimiento de reciclado.

35 De acuerdo con esto, el problema afrontado por la presente invención era desarrollar una composición de adhesivo acuoso que desarrollara alta resistencia adhesiva sobre superficies sólidas, especialmente también sobre una superficie húmeda, que mostrara buena adhesión de las etiquetas unidas al sustrato también bajo condiciones húmedas y que, además, fuera fácilmente retirable en un procedimiento de reciclado sometiendo el adhesivo a soluciones alcalinas.

40 Este problema se soluciona proporcionando una composición de adhesivo acuoso que contiene, basado en el contenido de sólidos, (A) de 20 a 80% en peso de un copolímero (met)acrílico como dispersión en agua, (B) de 10 a 50% en peso de una resina, (C) de 5 a 30% en peso de un producto de reacción en forma de una dispersión de i) de 20 a 45 50% basado en la dispersión total (C) de un copolímero (met)acrílico que tiene un índice de acidez de 1 a 100 mg de KOH/g, ii) de 5 a 40% basado en la dispersión total (C) de al menos un alcohol sacárico con un  $M_N$  de 100 a 600 g/mol, y haciendo reaccionar la mezcla en solución alcalina durante de 0,1 a 6 horas, (D) de 0,1 a 30% en peso de uno o más adyuvantes, en donde la suma de A a D asciende a 100%.

50 Adhesivo acuoso significará que el adhesivo y los componentes principales serán solubles o dispersables en agua. Los componentes se mezclarán en forma de dispersiones o pueden disolverse en una solución acuosa de un componente. El adhesivo se aplicará sobre el sustrato y proporcionará una capa de un adhesivo piezo-sensible. Redisoluble en agua significa que el adhesivo después de la aplicación entre las superficies de los sustratos durante un procedimiento de reciclado posterior puede disolverse o dispersarse hasta tal punto que los sustratos se separen.

55 Un componente del adhesivo es una dispersión de un copolímero (met)acrílico en agua (A). Tales copolímeros (met)acrílicos consistirán en los monómeros insaturados conocidos basados en ácido (met)acrílico y sus ésteres y monómeros tales que son copolimerizables con tales monómeros de (met)acrilato. Los copolímeros usados de acuerdo con la presente invención se forman preferiblemente mediante la copolimerización de al menos un monómero de tipo hidrófobo con al menos un monómero de un tipo hidrófilo, y opcionalmente otros monómeros que contienen al menos un grupo carboxílico.

60 Los monómeros de tipo hidrófobo son componentes, es decir, monómeros copolimerizados, que forman una fase líquida orgánica dispersa discreta en agua como la fase continua bajo las condiciones de copolimerización en emulsión de acuerdo con la invención. Monómeros adecuados de este tipo son ésteres de ácidos carboxílicos polimerizables insaturados, más particularmente ácido acrílico y metacrílico, compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno y viniltolueno, ésteres de alcohol vinílico, más particularmente éster vinílico de ácido graso, N-alkilamidas superiores de ácidos carboxílicos polimerizables insaturados, más particularmente ácido (met)acrílico, y otros

## ES 2 339 488 T3

monómeros olefínicos copolimerizables, por ejemplo de acrilonitrilo y metacrilonitrilo, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, y olefinas, tales como etileno, butadieno, isopreno y olefinas comparables sin otra funcionalidad. Los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico, más especialmente ésteres correspondientes con alcoholes monohidroxilados inferiores, tales como alcoholes C1 a C8, por encima de todo los ésteres metílicos, butílicos, 2-etilhexílicos y/o etílicos correspondientes, son de particular importancia. Los compuestos vinílicos aromáticos de tipo estirénico también son particularmente adecuados. Los ésteres de alcohol vinílico y las olefinas sin otra funcionalidad se prefieren menos. Tales monómeros, además de sus propiedades hidrófobas, no contienen un grupo que forme directamente una sal.

El segundo grupo de monómeros son de tipo hidrófilo. Monómeros adecuados son monómeros copolimerizables que contienen sustituyentes polares de los que son ejemplos típicos acrilamida, metacrilamida, acrilato o metacrilato de hidroxietilo, hidroxietilacrilamida y N-vinilpirrolidona. Otros monómeros de este tipo son (met)acrilatos de hidroxialquilo como acrilato o metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, ésteres parciales de glicerol y ácido acrílico.

Aunque los monómeros de tipo hidrófilo e hidrófobo siempre se usan en la producción de tal copolímero acrílico, el uso de los monómeros que contienen grupos ácidos es opcional. Los comonómeros carboxifuncionales son particularmente útiles a este respecto. Ejemplos preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y/o ácido crotónico. El ácido maleico, el ácido fumárico o los semiésteres de los mismos son menos preferidos. Otros ejemplos de componentes de esta clase son monómeros insaturados que contienen grupos ácido sulfónico. Tales monómeros pueden formar grupos iónicos en una fase acuosa. Tales grupos iónicos mejorarán la solubilidad del polímero en agua.

Típicamente, la relación molar de monómeros hidrófobos a los monómeros que contienen grupos hidrófilos se selecciona de modo que se usen al menos 50% en moles de los monómeros hidrófobos y al menos 5% en moles de los monómeros que contienen grupos hidrófilos. Opcionalmente, hasta 20% en moles de los monómeros hidrófilos puede reemplazarse por monómeros que contienen grupos ácidos. El copolímero tendrá un peso molecular (peso molecular medio numérico,  $M_N$ , obtenible mediante GPC) entre 10.000 y 500.000 g/mol, preferiblemente menor de 300.000 g/mol, el índice de acidez es 0 o hasta 50 mg de KOH/g. Se prefiere seleccionar monómeros de modo que la temperatura de transición vítrea  $T_g$  (medida mediante DSC, DIN ISO 11357) del copolímero (met)acrílico sea menor de 0°C, preferiblemente menor de -10°C.

Para la preparación del adhesivo, los copolímeros (met)acrílicos están presentes preferiblemente en forma de soluciones o dispersiones acuosas. La dispersión puede contener al menos un agente emulsionante en una cantidad que hará al copolímero dispersable en agua o será soluble o dispersable en agua mediante la neutralización de al menos parte de los grupos ácidos, p. ej. los grupos carboxílicos. Pueden usarse cualesquiera emulsionantes o sistemas emulsionantes de aceite en agua estándar (tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos). Tales copolímeros y dispersiones están disponibles comercialmente. El copolímero se usará en una cantidad de 20 a 80% en peso de la composición de adhesivo sólida.

El adhesivo acuoso contendrá al menos una resina de aumento de pegajosidad (B). La resina proporciona pegajosidad adicional y mejora la compatibilidad de los componentes del adhesivo. La resina se selecciona preferiblemente de alcohol hidroabietílico y sus ésteres, más particularmente sus ésteres con ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico y ácido ftálico; resinas naturales modificadas, tales como ácidos de resina procedentes de goma de colofonia, colofonia líquida o colofonia de madera, por ejemplo goma de colofonia completamente saponificada o ésteres alquílicos de colofonia de pino opcionalmente parcialmente hidrogenada con bajos puntos de reblandecimiento, tales como, por ejemplo, ésteres metílicos, dietilenglicólicos, glicerólicos y pentaeritritólicos; resinas basadas en resinas hidrocarbonadas funcionales; resinas de SAA (copolímeros de estireno y alcohol alílico); resinas terpenofenólicas o resinas cetónicas.

Resinas adecuadas son preferiblemente colofonias. Las colofonias son masas amorfas con pesos moleculares medios por debajo de 2.000 g/mol. Se obtienen a partir de la resina de coníferas en bruto. Además, se usan preferiblemente las colofonias derivadas, por ejemplo colofonias hidrogenadas o desproporcionadas, siendo por encima de todo el objetivo de la derivación, por ejemplo saponificación o adición de ácido maleico, incrementar la solubilidad o la dispersabilidad en agua. Colofonias adecuadas y derivados de las mismas son gomas, colofonias líquidas y de madera. El índice de acidez de tal colofonia está entre 0 y 300 mg de KOH/g, preferiblemente entre 70 y 220 mg de KOH/g.

La resina está destinada a aumentar la pegajosidad de la capa de adhesivo y a mejorar la compatibilidad de los componentes del adhesivo. Preferiblemente, se usa en una cantidad de 10 a 50% en peso (sólidos). La resina puede suministrarse en forma de una dispersión. En tal caso, se incorpora un emulsionante en la dispersión y/o se selecciona una resina soluble. Para alcanzar un alto contenido de sólidos del adhesivo, preferiblemente, el contenido de sólidos de tal dispersión de resina estará entre 45 y 65% en peso. Como alternativa, la resina se dispersará en la fase acuosa del copolímero acrílico (A). En una realización preferida de la invención, se usa de 15 a 35% en peso del adhesivo de al menos una resina dispersable o soluble en agua. Las resinas y especialmente las colofonias están disponibles comercialmente también en forma de dispersiones.

Otro componente de un adhesivo de acuerdo con la invención es un producto de reacción (C) de un copolímero (met)acrílico con al menos un alcohol sacárico en solución acuosa. El adhesivo de acuerdo con la invención contendrá de 5 a 30% en peso de tal producto de reacción polímero. Estará incluido en el adhesivo en forma de una dispersión. El copolímero (met)acrílico puede consistir en los mismos monómeros insaturados que se listan anteriormente. El

## ES 2 339 488 T3

peso molecular (MN) de tal polímero es de aproximadamente 100.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente menor de 500.000 g/mol. El copolímero contendrá grupos carboxílicos que pueden transferirse a grupos iónicos al menos parcialmente. El índice de acidez será de 1 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente más de 20 mg de KOH/g. La temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> del polímero (met)acrílico es mayor de 0°C, preferiblemente mayor de 10°C. Tales copolímeros están dispersados en agua. Tales dispersiones están disponibles comercialmente. Tal dispersión puede contener aditivos que se requieren para alcanzar buena estabilidad y procesabilidad, por ejemplo un regulador del pH, un antiespumante o un estabilizante. El polímero (met)acrílico será diferente del componente (A), por ejemplo en su índice de acidez, en su peso molecular o en su composición de monómeros.

Alcoholes sacáricos adecuados para la reacción son polioles de tipo sacárico y se forman, por ejemplo, a partir de monosacáridos mediante la reducción del grupo carboxilo. Los alcoholes sacáricos usados de acuerdo con la presente invención son polioles líquidos o sólidos a temperatura ambiente y contienen de 4 a 14 grupos hidroxilo por molécula y pueden tener un punto de fusión de 50 a 200°C. Los alcoholes sacáricos usado tienen preferiblemente un peso molecular M<sub>N</sub> de 100 a 600 g/mol y preferiblemente en el intervalo de 150 a 500 g/mol.

Los alcoholes sacáricos se seleccionan preferiblemente del grupo de alditoles, más particularmente del grupo de tetritoles, pentitoles o hexitoles. Ejemplos reales son arabitól, dulcitol, eritritol, manitol, ribitol, sorbitol o xilitol o mezclas de los mismos. En una realización particularmente preferida, se usa manitol y/o sorbitol como el alcohol sacárico. En otra realización de la invención, se usan sacáridos hidrogenados, más particularmente disacáridos hidrogenados, como los alcoholes sacáricos, bien por sí mismos o bien mezclados con al menos un alditol. En una realización particularmente preferida de la invención, el alcohol sacárico usado se selecciona de 1,1-GPM (1-0- $\alpha$ -D-glucopiranosil-D-manitol), 1,6-GPS (6-0- $\alpha$ -D-glucopiranosil-D-sorbitol), maltitol o lactitol individualmente, mezclados entre sí y/o mezclados con al menos un alditol. Otros alcoholes sacáricos adecuados son jarabe de glucosa hidrogenado, jarabe de maltitol, pentaeritritol, dipentaeritritol o polidextrosa.

En una realización de la invención, hasta 30% en peso del alcohol sacárico, basado en el peso del alcohol sacárico, se reemplaza por al menos un poliol líquido a temperatura ambiente. Polioles líquidos adecuados son, en particular, glicerol o poligliceroles, tales como diglicerol, pentaglicerol o decaglicerol. De forma correspondiente, también pueden usarse poligliceroles alcoxilados líquidos. Los polioles líquidos pueden usarse individualmente o en forma de mezclas. Si, a partir de sus síntesis, los alcoholes sacáricos usados contienen constituyentes con menos de 4 o más de 14 grupos hidroxilo por molécula, el porcentaje de contenido de constituyentes que contienen de 4 a 14 grupos hidroxilo por molécula es mayor de 70% en peso, basado en el peso total del alcohol sacárico usado.

Para formar el producto de reacción de (i) el copolímero (met)acrílico y (ii) un alcohol sacárico ambos componentes se mezclan en forma acuosa. El alcohol sacárico puede usarse en forma sólida o líquida o como una solución acuosa. Se mezcla con la dispersión de copolímero (met)acrílico. La mezcla contendrá de 20 a 50% en peso del copolímero (met)acrílico, preferiblemente de 30 a 40%, y de 5 a 40% de al menos un alcohol sacárico, preferiblemente de 10 a 30% en peso, el resto de la dispersión consistirá en agua. El pH de la solución se ajusta hasta pH 7 a 9 mediante la adición de una base inorgánica, por ejemplo LiOH, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o Ca(OH)<sub>2</sub>. A continuación, la solución se deja reaccionar bajo agitación a temperaturas entre 20 y 60°C durante de 0,1 a 6 h, preferiblemente de 25 a 50°C durante de 0,25 a 3 h. Si la temperatura es superior, el tiempo de reacción puede reducirse. Durante la reacción la mezcla contendrá de aproximadamente 30 a 80% de agua. Sin ninguna restricción, se supone que la parte de los grupos carboxílicos puede formar enlaces con algunos grupos OH del alcohol sacárico. La dispersión resultante es estable y puede almacenarse antes del uso adicional.

Los adhesivos de acuerdo con la invención pueden contener otras materias primas y adyuvantes (D) típicamente encontrado en adhesivos de etiquetado o pueden mezclarse o combinarse con adhesivos de etiquetado típicos. Por ejemplo, polisacáridos, tales como almidones naturales, almidones degradados, almidones químicamente modificados, dextrinas o proteínas, otros polímeros solubles o dispersable en agua, preferiblemente autodispersantes, por ejemplo poli(óxidos de alquileno), poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, copolímeros de vinilpirrolidona con monómeros vinílicos, ácido acrílico o ésteres del mismo, copolímeros de acetato de vinilo y productos de reacción química de los mismos pueden usarse para mejorar la resistencia adhesiva en húmedo. De estos materiales, se prefieren el almidón, los derivados de almidón, la dextrina y los éteres celulósicos. Derivados de almidón adecuados pueden obtenerse haciendo reaccionar almidón natural o degradado, por ejemplo almidón degradado oxidativamente. Tales polímeros o polisacáridos están disponibles comercialmente.

Otros adyuvantes que pueden usarse en la composición de adhesivo de acuerdo con la invención son adyuvantes para controlar el tiempo en abierto, más particularmente de la clase de los alcoholes. Azúcares, mono-, di- o poli-alcoholes, por ejemplo, son adecuados como adyuvantes para controlar el tiempo en abierto.

Además, los adhesivos de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos para obtener propiedades especiales, por ejemplo con respecto a la viscosidad, que pueden regularse de manera conocida mediante la adición de ciertos licuadores de bajo peso molecular solubles en agua, como urea, tiourea y/o dicianodiamida; la duración de almacenamiento con conservantes conocidos, como benzoatos, fluoruros; propiedades de procesamiento, por ejemplo agentes antiespumantes o agentes humectantes, como estearatos, aceite silicónico y productos de adición de óxido de etileno u óxido de propileno con alcoholes grasos; color, usando colorantes, pigmentos o cargas; y tensioactivos. Estos adyuvantes seleccionados de conservantes, antiespumantes, colorantes, pigmentos, aditivos que mejoran la resistencia en húmedo del adhesivo, aditivos para ajustar el tiempo en abierto, sustancias reguladoras del pH y/u otros adyuvantes

## ES 2 339 488 T3

típicos se usan generalmente en cantidades de 0,1 a 30% en peso y preferiblemente en cantidades de 0,5 a 15% en peso.

5 Los adhesivos que han de usarse de acuerdo con la invención se preparan de manera conocida mezclando los componentes. Inicialmente, puede ser recomendable preparar una dispersión del copolímero (met)acrílico (A), añadir una dispersión de la resina (B) o disolver la resina en el copolímero y a continuación añadir una solución/dispersión acuosa del producto de reacción C. Como última etapa, los adyuvantes se añaden y se mezclan, el valor del pH se corregirá y el contenido de sólidos puede ajustarse con agua.

10 La concentración de sólidos del adhesivo puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 30 y 75% en peso y, más particularmente, entre 40 y 65%. Se prefiere usar las soluciones acuosas neutras como adhesivos. La neutralización puede llevarse a cabo con una base no volátil, tal como un hidróxido de metal alcalino, o una amina no volátil, por ejemplo trietanolamina. El pH se ajustará de 5,5 a 8,5, preferiblemente de 6 a 8.

15 La viscosidad del adhesivo final está normalmente en el intervalo de 200 a 300.000 mPas y, más particularmente, en el intervalo de aproximadamente 500 a 30.000 mPas a 23°C (Brookfield RVT, ISO 2555). La viscosidad se selecciona de acuerdo con la temperatura durante el procedimiento de aplicación y de acuerdo con el método de aplicación. Si la temperatura de aplicación se incrementa, por ejemplo de 30 a 50°C, puede aplicarse un adhesivo que tiene una viscosidad en el intervalo superior. Adicionalmente, los medios de aplicación, como por ejemplo toberas, rodillos, 20 cuchillas, requerirán una selección específica de la viscosidad.

En una realización preferida de la presente invención, el adhesivo acuoso contiene de 35 a 70% en peso de al menos un copolímero (met)acrílico A en dispersión acuosa, de 15 a 35% en peso de al menos una colofonia dispersable en agua B, preferiblemente como dispersión, de 7,5 a 20% en peso de un producto de reacción de un copolímero (met) 25 acrílico con un índice de acidez de 1 a 100 mg de KOH/g y un alcohol sacárico con un peso molecular de 100 a 600 g/mol como dispersión y de 0,5 a 15% en peso de adyuvantes y aditivos, con lo que la suma de los componentes ascenderá a 100% de sólidos.

El adhesivo acuoso es estable y se aplicará a la etiqueta directamente para formar una capa de adhesivo o se aplicará a una película de transferencia para formar una capa adecuada que posteriormente se transfiere a la superficie de la etiqueta. El procedimiento de revestimiento se realiza típicamente a temperaturas de aproximadamente temperatura ambiente, es decir a temperaturas en el intervalo de 15 a aproximadamente 40°C, preferiblemente hasta 30°C. Aunque, en principio, los adhesivos podrían aplicarse a temperaturas superiores, esto se prefiere menos por razones de 35 maquinaria.

El adhesivo acuoso de acuerdo con la invención puede usarse para unir sustratos planos, como papel, películas, etiquetas sobre sustratos duros. Preferiblemente, el adhesivo se usa para el etiquetado de sustratos reutilizables, especialmente recipientes. Los recipientes que han de etiquetarse de acuerdo con la presente invención son, en particular, recipientes huecos, tales como botellas, latas, bidones, tubos o cartuchos, que se basan esencialmente en metal 40 opcionalmente chapado o electro-chapado, por ejemplo placa de estaño o aluminio, vidrio, materiales cerámicos o materiales termoplásticos, tales como poli(tereftalato de etileno), policarbonato, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) o poliestireno. Las etiquetas consisten en materiales termoplásticos, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo) polipropileno orientado o celofán, o de papel, papel hidrofobizado, papel lacado o papel estratificado. La conformación de las etiquetas no tiene que cumplir ningún requisito particular. Una realización 45 preferida usa el adhesivo para etiquetar etiquetas hidrófilas como papel o películas hidrófilas sobre superficies de sustratos duros como botellas de vidrio o termoplásticas. Tales botellas se usan, en particular, para agua mineral, bebidas refrescantes o bebidas alcohólicas.

El adhesivo de acuerdo con la invención puede usarse en todos los procedimientos de aplicación convencionales. 50 El adhesivo se aplica a la etiqueta y formará una capa de revestimiento sólida de aproximadamente 5 a 50 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo 20 g/m<sup>2</sup>. Tal etiqueta revestida puede almacenarse antes de uso o se pega a la superficie del recipiente inmediatamente después de la fabricación. La superficie del sustrato puede estar seca o húmeda. El adhesivo proporciona una resistencia en bruto mejorada sobre los sustratos, las etiquetas permanecerán en su lugar durante el procesamiento adicional de las botellas. El adhesivo proporciona una buena estabilidad en condiciones húmedas. Bajo condiciones 55 húmedas normales como lluvia, niebla o nieve, las etiquetas permanecerán en su lugar y no se deslizarán sobre la superficie.

El adhesivo de acuerdo con la invención será redisoluble. Los sustratos unidos pueden reciclarse. En un procedimiento de reciclado convencional, los recipientes etiquetados con adhesivos redispersables se clasifican de acuerdo con el tipo del recipiente y a continuación se lavan en un procedimiento de lavado de gran gasto energético y laborioso. Todas las impurezas tienen que retirarse tanto como sea posible del recipiente para asegurar un alto nivel de limpieza. Concentraciones de licor de lavado de hasta 2% de NaOH y temperaturas de 50 a 90°C son típicas del procedimiento de lavado. El tiempo de permanencia puede ser de hasta 20 minutos, pero habitualmente está por debajo de 5 minutos. El adhesivo de acuerdo con la invención se disuelve o se dispersa en el licor de lavado y puede retirarse junto con la 65 etiqueta.

El adhesivo acuoso de acuerdo con la invención muestra propiedades mejoradas en su aplicación en máquinas de etiquetado de marcha rápida. Las etiquetas unidas muestran mejor fuerza adhesiva y permanecerán en su lugar en el

## ES 2 339 488 T3

procedimiento de fabricación y bajo condiciones húmedas o frías durante el almacenamiento. Además, se apreciará que no se producirá ningún tipo de migración de sustancias químicas a través de una etiqueta de papel. Una película secada del adhesivo es transparente y puede usarse para etiquetas de película polímera o papel. Las botellas pueden separarse fácilmente de las etiquetas en el procedimiento de reciclado. El comportamiento de lavado permanecerá estable después del envejecimiento del sustrato/el estratificado de la etiqueta.

### Ejemplo 1

#### *Adhesivo*

10 20 g de una dispersión de copolímero acrílico (contenido de sólidos 50%, índice de acidez aproximadamente 50 mg de KOH/g, Tg < -40°C) se mezclan con 20 g de solución de maltitol hidrogenado (30% de sólidos). Se añade 1 g de NaOH y la solución se agita y se calienta hasta 40°C durante 2 h para formar un producto de reacción de acrilato.

15 A 50 g de una dispersión de un copolímero (met)acrílico (contenido de sólidos 65%, pH aproximadamente 4, Tg > 10°C), se añaden 30 g de una dispersión de un éster de colofonia (50% de sólidos) y se mezclan. Se añaden 15 g del producto de reacción que se describe anteriormente y se mezclan durante 15 min.

20 A continuación, un agente humectante (2 g) se añade y se mezcla. El contenido de sólidos del adhesivo se ajusta con agua hasta 53% y se añade NaOH hasta pH 8.

### Ejemplo 2

#### *Unión*

30 Usando el adhesivo del ej. 1, una envuelta de liberación de silicona se revistió con una capa de adhesivo y se secó posteriormente (aproximadamente 20 g/m<sup>2</sup> de película seca). Esta película de adhesivo se transfirió a etiquetas de papel disponibles comercialmente. La etiqueta y un sustrato de vidrio se ponen en contacto bajo presión ligera.

#### *Adhesión en húmedo:*

35 La etiqueta se aplicó a un sustrato húmedo. No se observó deslizamiento de la etiqueta. Se preparó una muestra similar y, después del secado, la botella se llenó con agua fría (4°C). No se observó deslizamiento de la etiqueta.

Después de 24 h de secado de las muestras, una prueba para la adhesión da como resultado desgarros en forma de fibras.

#### *Prueba de agua de hielo:*

40 Las muestras se almacenaron durante 7 d a 50°C/70% de humedad rel.

Las muestras se sumergieron en agua de hielo.

45 Las etiquetas no se retiraron en 1 h.

#### *Prueba de lavado:*

50 Las muestras se secan durante 7 d a 50°C/70% de hr.

Las muestras se retiraron sumergiendo los sustratos en una solución de NaOH al 1,2% a 75°C. Mediante agitación ligera de las muestras las etiquetas se separaron de los sustratos en menos de 10 minutos.

### Ejemplo comparativo

Se preparó un adhesivo en el que todos los componentes A, B, Ci, Cii, D se mezclaron en las mismas cantidades a temperatura ambiente sin reacción.

60 Las etiquetas unidas a sustratos de vidrio muestran menos resistencia en crudo y la prueba de lavado necesita un tiempo de imbibición más prolongado.

65

# ES 2 339 488 T3

## REIVINDICACIONES

1. Adhesivo acuoso que contiene, basado en el contenido de sólidos,

- de 20 a 80% en peso de un copolímero (met)acrílico (A) como dispersión en agua,
- de 10 a 50% en peso de una resina (B),
- de 5 a 30% en peso de un producto de reacción (C) en forma de una dispersión de
  - i) de 20 a 50%, basado en la dispersión total (C), de un copolímero (met)acrílico que tiene un índice de acidez de 1-100 mg de KOH/g,
  - ii) de 5 a 40%, basado en la dispersión total (C), de al menos un alcohol sacárico con un  $M_N$  de 100 a 600 g/mol,

y haciendo reaccionar la mezcla en solución alcalina durante de 0,1 a 6 horas,

- de 0,1 a 30% en peso de uno o más adyuvantes (D)

en donde la suma de A a D asciende a 100%.

2. Adhesivo acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el adhesivo tiene un contenido de sólidos de 40 a 66% en peso.

3. Adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el producto de reacción C es una dispersión que contiene de 25 a 45% en peso del copolímero (met)acrílico que tiene un peso molecular de 100000 a 1000000 g/mol y de 10 a 30% en peso de un alcohol sacárico con un  $M_N$  de 100 a 500 g/mol.

4. Adhesivo acuoso de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el alcohol sacárico se selecciona de mono- o di-sacáridos hidrogenados.

5. Adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el copolímero (met)acrílico A tiene una Tg de menos de 0°C y el copolímero (met)acrílico Ci) tiene una Tg de más de 0°C.

6. Adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el adhesivo tiene una viscosidad de 200 a 300.000 mPas a 23°C.

7. Adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la resina (B) es una colofonia con un índice de acidez de 0 a 300 mg de KOH/g.

8. Adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los adyuvantes se seleccionan de conservantes, antiespumantes, colorantes, pigmentos, sustancias reguladoras del pH, cargas, aditivos que mejoran la resistencia adhesiva en húmedo, aditivos para ajustar el tiempo en abierto y/u otros adyuvantes típicos.

9. El uso de un adhesivo acuoso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, para producir una capa de revestimiento de adhesivo sobre una etiqueta y la etiqueta se une a un sustrato termoplástico, metálico o de vidrio.

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la etiqueta es una etiqueta de papel o una etiqueta de película hidrófila y el sustrato es un recipiente de vidrio.

11. El uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 y 10, en el que el adhesivo se usa para unir las etiquetas a superficies húmedas.

12. El uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la capa de adhesivo entre la etiqueta y el sustrato es redispersable si se somete a una solución alcalina.