



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 315**

51 Int. Cl.:
C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **00117047 .1**
86 Fecha de presentación : **09.08.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1078967**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2001**

54 Título: **Cintas adhesivas para embalajes.**

30 Prioridad: **25.08.1999 DE 199 40 215**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **tesa AG.**
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

72 Inventor/es: **Spies, Manfred y**
Kozaczka, Zygmunt

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 265 315 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

Cintas adhesivas para embalajes.

5 El invento hace referencia al desarrollo de cintas autoadhesivas a partir de látex de estireno butadieno con un alto contenido de butadieno y dispersiones a base de resinas.

En la literatura de las patentes existe una gran variedad de registros relativos a la fabricación de cintas adhesivas para embalajes.

10 Los sistemas clásicos adhesivos para cintas adhesivas para embalajes, desde hace mucho tiempo conocidos, se basan esencialmente en el caucho natural, copolímeros bloque de estireno y poliacrilatos.

15 Los sistemas basados en el caucho natural se emplean por lo general en forma de soluciones, mezclados con productos disolventes alifáticos. Las masas a base de caucho natural elaboradas a partir de látex centrifugados son así mismo conocidas. Para el ajuste de las características técnico adhesivas exigidas es inevitable la adición de resinas, cargas, agentes inhibidores del envejecimiento. El reticulado tiene lugar ya sea por vía química mediante la adición de agentes reticulantes, o bien por vía física, p.e. por curado mediante radiación de electrones.

20 Los cauchos sintéticos a base de copolímeros de estireno bloque, fueron también descritos en el pasado como masas adhesivas para cintas adhesivas destinadas a embalajes. En este caso se trataba de sistemas al 100% que se podían aplicar tras mezcla con resinas y otros agentes en estado fundido sin la presencia de agentes disolventes o de agua.

25 El empleo de los poliacrilatos a modo de masas adhesivas para las cintas destinadas a embalajes, también se ha dado a conocer. Aparte de las soluciones preparadas a partir de poliacrilatos, en el pasado se describieron así mismo, las dispersiones de poliacrilato, que después de la formulación con dispersiones a base de resinas y otros coagentes conseguían cumplir las condiciones exigidas por las masas adhesivas para cintas adhesivas destinadas a los embalajes. Las dispersiones acrílicas presentan un comportamiento relativamente deficiente en cuanto al agarre sobre el cartón, especialmente cuando el sustrato proviene de papel que ha sido varias veces reciclado hecho que cada vez es más frecuente cuando se habla de cartón para embalajes. Este contratipo puede soslayarse mediante la adición de dispersiones de resinas. Teniendo en cuenta que las dispersiones de resinas naturales a partir de derivados de la colofonia, frecuentemente afectan de forma negativa no deseada a la cohesión de las masas de acrilato, se emplean preferentemente las dispersiones de resinas de hidrocarburos promotoras de cohesión, ofrecidas por diversos fabricantes de resinas.

35 Como material soporte para las cintas adhesivas para embalajes, se usan generalmente las poliolefinas orientadas mono o biaxialmente, algunos tipos de PVC o bien papeles.

40 Los látex de estireno/butadieno se emplean en el sector de los "adhesivos sensibles a presión" desde hace muchos años para la impregnación y estabilización de materiales soporte. Para ello, los más indicados son los papeles, los tejidos a la plana y los fieltros. La impregnación o revestimiento no deberá ser pegajoso, en ningún caso, teniendo en cuenta la utilización. Los copolímeros de estireno-butadieno empleados para esta aplicación, tienen que contener por este motivo, una parte relativamente elevada de monómeros endurecedores, si bien por otra parte basta con los, monómeros plastificantes, de modo que el copolímero en su totalidad, todavía se mantenga elástico. Los látex de estireno-butadieno con un contenido de butadieno aproximado del 25-50% cumplen con esta condición, perfectamente.

50 Las láminas elaboradas con estos copolímeros, son en función de su contenido en butadieno, moderadamente elásticas hasta elásticas y no pegajosas. Los copolímeros de este tipo, desde hace muchos años están disponibles en el mercado de las materias primas (los tipos Butofan® de la compañía BASF, diversos tipos de Dow y Synthomer). Según su elaboración este tipo de látex contienen sistemas emulsionantes, para establecer una compatibilidad entre la fase orgánica y acuosa.

55 Los copolímeros de estireno/butadieno se emplearon en el pasado, también como polímeros básicos para las masas destinadas a etiquetas. En el sector de las etiquetas adquiere a menudo el factor cohesión una importancia secundaria, por lo que sistemas débilmente adherentes, después de su formulación con los tactificantes usuales presentan en muchos casos, unas características perfectamente admisibles.

60 Como polímero de andamiaje para las masas adhesivas para embalajes, los copolímeros de baja adherencia o en absoluto adherentes a base de copolímeros de estireno/butadieno están indicados solo restrictivamente dado que solamente pueden ofrecer adherencia si se aditivan con considerables cantidades de resinas adherentes, lo cual por otra parte está vinculado a una considerable pérdida cualitativa de cohesión. Esto excluye su aplicación como masas adhesivas para las cintas destinadas a embalajes.

65 Los copolímeros de estireno/butadieno, sin embargo debido a su estructura polimérica y a su nivel de precio resultan interesantes básicamente a modo de polímeros de andamiaje para las masas autoadhesivas previstas para altas solicitudes.

ES 2 265 315 T3

En el documento US 4,438,232 A se describe una masa adhesiva, que contiene entre un 5 a un 30% de éster alquílico C₁₋₈. La masa adhesiva corresponde a una masa adhesiva de las usuales sensibles a presión, la cual presenta una cohesión relativamente baja. Una masa adhesiva de este tipo no resulta adecuada para cintas adhesivas para embalajes.

También en el documento US 4,189,419 A se describe una cinta adhesiva para embalaje. Tampoco la masa adhesiva, descrita en este caso, resulta apropiada, para ser empleada en la confección de una cinta adhesiva para embalaje.

En el Resumen Derwent de JP 03 045 676 A se presenta una masa adhesiva, elaborada a partir de una dispersión de estireno/butadieno con una considerable fracción de acrilatos.

El objeto del presente invento, consiste en ofrecer una solución para preparar una masa adhesiva basada en estireno/butadieno que no presente los mencionados inconvenientes, y que permita la confección de una cinta autoadhesiva que pueda satisfacer las condiciones exigidas para una cinta adhesiva para embalaje.

Alcanzado el objetivo mediante la aplicación de una masa adhesiva consistente en una mezcla a partir de una dispersión de estireno/butadieno con un contenido en butadieno superior al 55% y de una dispersión a base de resinas, en la que la fracción de resinas es del orden del 5 al 50% referido al contenido total de sólidos y que se retícula físicamente o bien agregando a la mezcla un agente reticulante químico. Al compuesto obtenido de este modo, pueden si fuese conveniente, agregarse otros coagentes como p.e. los inhibidores de envejecimiento o bien otros emulsionantes, a fin de mejorar

la protección contra el envejecimiento o bien las características favorables para desenrollado adaptándolas a la aplicación concreta. Después de efectuar el revestimiento de la masa adhesiva sobre un soporte polimérico o de papel, tras un secado final, se dispondrá de la cinta autoadhesiva que estará en situación de cumplir las condiciones exigidas de una cinta adhesiva para embalaje en lo que respecta al enganche, fuerza adhesiva y cohesión así como también a las características de desenrollado.

Las masas adhesivas

La homopolimerización del estireno en medio acuoso, proporciona polímeros, que debido al elevado grado de T_g (transición vítrea) ofrece un interés solo muy limitado para aplicarse en la elaboración de lacas. La copolimerización de estireno con aproximadamente del 35 al 45% de butadieno en medio acuoso, proporciona copolímeros susceptibles de formar una película, y con los que se puede alcanzar una temperatura mínima de formación de película de alrededor de 0°C, de modo que estos sistemas pueden emplearse en el campo de la imprimación, el lacado, los ligantes y para modificaciones en general. Las dispersiones de estireno/butadieno se estabilizan por lo general mediante la incorporación de pequeñas cantidades de grupos que contienen carboxilo, lo cual al mismo tiempo mejora la adherencia sobre muchos sustratos.

Como masas adhesivas por lo que respecta al presente invento pueden emplearse especialmente las dispersiones carboxiladas de copolímeros de estireno/butadieno, con un contenido de butadieno de 55 a 95%, siendo preferente un contenido de 60 al 85%, referido a la fracción total de sólidos de estireno/butadieno, que en mezcla con las dispersiones de resinas están especialmente indicadas como masas adhesivas para las cintas adhesivas par embalajes. Los copolímeros carboxilados de este tipo, contienen un % de comonomero carboxilado especialmente por debajo del 10%, incluso preferentemente por debajo del 5%, sobre el contenido de monómero, concretamente de ácido acrílico, en el copolímero.

Los tipos de dispersión de estireno/butadieno a los que se refiere el presente invento, pueden adquirirse de la compañía Dow, con un contenido de butadieno superior al 60% p.e.

Como componentes de resinas, tanto pueden emplearse dispersiones de resinas sintéticas (p.e. resinas de hidrocarburos, resinas de fenol-terpeno etc.) o también dispersiones de resinas naturales (p.e. derivados de la colofonia, politerpenos etc.)

Las dispersiones de resinas de hidrocarburos debido a su elevada cohesión son las claramente preferidas. El punto de fusión de la resina básica, debería situarse en el orden del 50-120°C, prefiriéndose de 60-100°C. La fracción de resina se sitúa en el orden de 5-50% si bien se prefiere del 10 al 40% referido al contenido total de sustancia sólida del copolímero de estireno/butadieno y de resina. Para el ajuste preciso de las características técnicas de adherencia también pueden emplearse, mezclas preparadas a partir de diversas resinas. Para mejorar el comportamiento al envejecimiento, pueden agregarse dispersiones de agentes inhibidores del envejecimiento, como los corrientemente empleados que son sobradamente conocidos en el campo de los elastómeros.

Además pueden emplearse según necesidad, otros aditivos para ajustar las características del producto, como p.e. cargas, resinas plastificantes, aceites o emulsionantes, p.e. del tipo de los alquilfenoles alcoxilados. Con estos aditivos existe la posibilidad de influir en la forma que mejor convenga en las condiciones de desenrollado.

El ajuste del equilibrio adhesión/cohesión, puede efectuarse mediante reticulación química, sobre los grupos carboxílicos presentes por adición de agentes reticulantes como p.e. el xelato de titanio o el xelato de aluminio. La reti-

ES 2 265 315 T3

culación por radiación-química, es así mismo posible, en contraposición con muchos copolímeros bloque de estireno debido al suficiente elevado peso molecular.

En la publicación: Donatas Satas, Manual de la Tecnología para los Adhesivos Sensibles a Presión, 2. Edition Resin Dispersión de Anne Z. Casey S. 545-566, se facilita un resumen sobre las posibles dispersiones de resina.

Las dispersiones de resinas a las que se refiere el presente invento pueden obtenerse p.e. a través de Hercules (NL).

La cantidad aplicada de masa adhesiva, es de 10 a 120g/m², prefiriéndose de 15 a 40 g/m².

Los materiales soporte

Como materiales soporte para el presente invento, entrarán en consideración los materiales soporte corrientes, empleados en las aplicaciones para los embalajes. Aquí se trata básicamente de láminas y de papel, que debido a sus características y a su proceso de elaboración o tratamiento posterior, ofrecen las características mecánicas precisas, exigidas.

En el caso de las láminas, se trata por lo general de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo y otros polímeros y copolímeros usuales para esta aplicación, que tanto pueden aplicarse a modo de una sola capa como también en multicapas. Tratándose de sistemas multicapa, la composición también puede variar, así como el espesor de las distintas capas.

El polipropileno estirado monoaxial o biaxialmente se emplea a menudo para cintas adhesivas para embalajes, flejes y otro tipo de cintas adhesivas, en las que una definida resistencia a la rotura tiene su importancia.

Los polipropilenos estirados monoaxialmente presentan una especialmente buena resistencia a la rotura y mínimo alargamiento en sentido longitudinal. Este tipo de materiales soporte se emplean a menudo en operaciones de flejado.

Para la consecución de valores de resistencia similares en sentido longitudinal y transversal, las láminas deben estirarse biorientalmente.

Tanto los polipropilenos como los polietilenos estirados mono o bien biaxialmente, son considerados especialmente idóneos como material soporte por cuanto hace referencia al presente invento. Las relaciones de estiraje se orientan en función de las respectivas condiciones exigidas.

A este fin pueden emplearse tanto las láminas elaboradas por soplado como las extrusionadas planas.

Los espesores de las láminas son del orden de 10 y 250 μm , prefiriéndose aquellas entre 20 y 120 μm .

Para garantizar una suficiente adherencia de la masa adhesiva sobre el material soporte, debe ajustarse la energía superficial de la cara a recubrir dentro de una determinada gama. Esto podrá garantizarse ya sea mediante un revestimiento adicional con una imprimación o bien mediante un tratamiento superficial. Preferentemente será un tratamiento corona o a la llama lo que permitirá definir las deseadas energías superficiales.

Estas mencionadas energías superficiales deben ajustarse en la gama de 25 a 50 mN/m, o preferentemente entre 30-45 mN/m.

Como materiales soporte entran en consideración, por otra parte, los papeles impregnados y altamente encolados con un definido rizado y con resistencias a la rotura en condiciones de satisfacer las exigencias solicitadas. En función de la aplicación deseada, pueden emplearse papeles con una superior capacidad de alargamiento longitudinal que transversal, así como también papeles con una elevada capacidad de alargamiento transversal que longitudinal, tanto en calidades blanqueadas como también en versiones sin blanquear respetuosas con el medio ambiente.

Todos los datos facilitados en porcentajes se refieren al % en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una masa adhesiva en dispersión consistente en un 70% de una dispersión carboxilada de estireno/butadieno con un contenido en butadieno del 64% (dispersión de estireno/butadieno XZ 91976.00, de la firma Dow) y 30% de Tacolyn 1070 (dispersión de resina KW de la firma Hercules) se aplica por revestimiento mediante una rasqueta de alambre a la continua con un espesor de capa de 25 g/m² sobre una lámina de 30 μm de espesor de BOPP que previamente había recibido el tratamiento corona con una energía de 35 mN/m. Los datos porcentuales se refieren al contenido en sólidos.

ES 2 265 315 T3

Condiciones técnicas

Máquina: Instalación para revestimiento de laboratorio

5 Dispositivo de aplicación: Rasqueta de alambre

Velocidad de la banda soporte: 3,5 m/min

10 En material recubierto se somete a continuación a secado térmico:

Secado (secador de boquilla suspendida): Zona 1: 80°C
Zona 2: 85°C

15 El material embalado es cortado a continuación en carretes.

Datos técnicos de adherencia (En estado fresco)

20 Fuerza de adherencia/acero: 3,9N/cm

Fuerza de adherencia/cara posterior: 3,1 N/cm

Fuerza de desenrollado (300 mm/min): 3,9 N/cm

25 Tiempo de fase de corte/acero (13 x 20 mm, 1 kp): 475 min:

Microtrayectoria de corte (40°C, 1N, $\{\varepsilon_2/\varepsilon_1\}$): 0,53

Trayectoria de corte térmico (5°C/min, 3N, en °C): 105

30

Ejemplo 2

35 Masa adhesiva en dispersión consistente en el 65% de una dispersión de estireno/butadieno carboxilada con un contenido en butadieno del 64% (dispersión de estireno/butadieno XZ 91976.00 de la firma Dow) y 35% Tacolyn 1070 (dispersión de resina KW de la firma Hércules) que se aplica por recubrimiento mediante una rasqueta de alambre a la continua con un espesor de capa de 25 g/m² sobre una lámina de 30 µm de espesor de BOPP previamente tratada por el sistema corona con una energía de 35 mN/m. Los datos porcentuales se refieren al contenido en sólidos.

Condiciones técnicas

40 Máquina: Instalación de revestimiento de laboratorio

Dispositivo de aplicación: Rasqueta de alambre

45 Velocidad de la banda soporte: 3,5 m/min

El material recubierto se sometió a continuación a secado térmico:

50 Secado (secador de boquilla suspendida): Zona 1: 1:80°C
Zona 2: 85°C

El material embalado es a continuación cortado en carretes.

55 Datos técnicos de adherencia (en estado fresco)

Fuerza de adherencia/acero: 3,7 N/cm

60 Fuerza de adherencia/cara posterior: 2,9 N/cm

Fuerza de desenrollado (300 mm/min): 3,4 N/cm

Tiempo de fase de corte/acero (13 x 20 mm, 1 kp): 745 min:

65 Microtrayectoria de corte (40°C, 1N, $\{\varepsilon_2/\varepsilon_1\}$): 0,43

Trayectoria de corte térmico (5°C/min, 3N, en °C): 107

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cinta adhesiva para embalajes consistente en un soporte y una masa adhesiva, **caracterizada** porqué, la masa adhesiva se ha preparado por mezcla de una dispersión de estireno/butadieno con un contenido en butadieno superior al 55% y una dispersión de resinas, en donde la fracción de resina se sitúa alrededor desde el 5 al 50% referida al contenido total de sólidos, esta masa adhesiva se retícula mediante la adición de un reticulante químico o bien físicamente, agregándose así mismo, según necesidad, un inhibidor para el envejecimiento, cargas, resina plastificante, aceites o emulsionantes, con la finalidad de aplicar esta mezcla como revestimiento al soporte y a continuación proceder a su
- 10 secado.
2. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la dispersión de resina es del tipo de una dispersión de hidrocarburos con un punto de reblandecimiento de la resina base, entre 50 y 120°C.
- 15 3. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la dispersión de resina es una mezcla de varias dispersiones de hidrocarburos o una mezcla de dispersiones de hidrocarburos con dispersiones de resinas naturales.
- 20 4. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la masa adhesiva se reticula físicamente mediante irradiación de un haz de electrones.
5. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, el soporte es una poliolefina estirada o sin estirar, con un espesor de lámina entre 20 y 120 μm pudiendo ser un PVC o bien un papel.
- 25 6. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la dosificación aportada de masa adherente es de 10 a 120 g/m².
7. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, para mejorar el anclaje de la masa, el soporte ha recibido un tratamiento físico superficial o bien, tal soporte ha sido previamente tratado con una imprimación.
- 30 8. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la dispersión de estireno/butadieno es del tipo de una dispersión carboxilada de estireno/butadieno.
- 35 9. Cinta adhesiva para embalajes según la reivindicación 1, **caracterizada** porque, la fracción de resina se sitúa en el orden del 10 al 40% referido al contenido total de sólidos.
10. Empleo de una cinta adhesiva para embalajes según una de las reivindicaciones de 1 a 9 para pegar con una elevada fuerza de agarre y altos valores de cohesión, especialmente sobre papeles o cartones reciclados.