



Vigilada Mineducación

DESARROLLO DE UN ADHESIVO TIPO HOT MELT PARA ETIQUETAS UTILIZADAS EN EMPAQUES DE PRODUCTOS REFRIGERADOS Y CONGELADOS

MARÍA EUGENIA RAMÍREZ HIGUITA

Trabajo de grado maestría en profundización

Asesor, docente

Carlos Mario Echeverri Cartagena

UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
MEDELLÍN
2023

Abstract

Self-adhesive labels are the first meeting between the product and the consumer, its design and quality are determining factors in the purchase decision, one of the main components of these are the adhesives; since depending on its characteristics the final use of the labels is defined; a self-adhesive label made with an adhesive that has a high glass transition temperature will not perform well on refrigerated or frozen product packaging. The objective of this research is to develop a hot melt type adhesive to be used in labels of refrigerated and frozen products. A market investigation was carried out that allowed the identification of the main qualitative and quantitative properties and different characteristics that the adhesive should have, the materials were selected, the proposed formulations were manufactured and characterized by FINAT standards on different substrates, qualitative tests at different temperatures. (5°C, -10°C and -20°C) and rheology where the glass transition temperature of the adhesives was identified. Finally, an adhesive with good performance at low temperatures, good initial adhesion, and a glass transition temperature of -19°C was obtained.

1. INTRODUCCIÓN

Las etiquetas autoadhesivas son una parte esencial de las estrategias de venta de los diferentes productos, en la actualidad juegan un papel que va más allá de identificar las características de un artículo, son una extensión de la marca; indican quién es el responsable de la elaboración, la garantía, su calidad y generan confianza y empatía para toda la comunidad de compradores.

Las etiquetas son el primer encuentro entre el producto y el consumidor, su diseño y calidad son factores determinantes en la decisión de compra, tienen el poder de revelar el contenido de un producto desde antes de ser abierto, de ofrecer una mirada a la marca que la distribuye y captar por completo la atención de los compradores. Por esto, son y serán una pieza clave en el momento de alcanzar elementos diferenciadores de marcas (Cluster Impresión y Packaging, Cámara de Comercio de Bogotá, 2020)

En el proceso de fabricación de etiquetas autoadhesivas se utilizan diferentes materias primas entre las cuales se encuentran los adhesivos, los cuales son un componente fundamental, ya que dependiendo de las características de estos se define el uso final de la etiqueta. Cuando se tiene un adhesivo que fue diseñado para ser pegado sobre empaques de productos a temperatura ambiente probablemente no tendrá un buen desempeño a bajas temperaturas, lo cual implica que la etiqueta autoadhesiva no presentará una buena adherencia si

es pegada sobre empaques de productos refrigerados o congelados. En el momento de seleccionar un adhesivo es muy importante identificar el sustrato sobre el cual será pegada la etiqueta, al igual que condiciones como temperaturas, humedad, impurezas, entre otras.

Los adhesivos termofusibles, también llamados hot melt son materiales termoplásticos solidos a temperaturas ambiente, plásticos a mayores temperaturas y finalmente líquidos a la temperatura de aplicación, que se sitúa aproximadamente 40°C por encima de la temperatura de fusión del adhesivo, estos adhesivos son muy utilizados para la fabricación de material autoadhesivo gracias a su buen desempeño (Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 31)

El componente principal de estos adhesivos son los polímeros base, entre los cuales se encuentran el copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros en bloque de estireno, como estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) y poliolefinas amorfas (APAO). Además, se añaden aditivos como cera de parafina, resinas o aceites para reducir la viscosidad y mejorar la humectación; también se utilizan pigmentos, cargas y otros aditivos para optimizar las propiedades físicas, químicas o mecánicas del adhesivo (Jaén et al., 2022)

A diferencia de otros adhesivos, los adhesivos a base de copolímeros en bloque no sufren cambios químicos durante el procesamiento, no hay

descomposición de los polímeros y no hay reticulación. Las propiedades adhesivas dependen únicamente de la formulación, los datos reológicos permiten determinar las mejores formulaciones para una aplicación determinada y descartar las formulaciones inadecuadas. Por ejemplo, un adhesivo de etiquetas para productos congelados debe tener una temperatura de transición vítrea baja, lo cual permitirá descartar las formulaciones con una Tg demasiado alta (Horst, n.d.). El límite de baja temperatura para un adhesivo se indica mediante la transición vítrea (Mazzeo, n.d.). Por debajo de la Tg, el polímero se encuentra en un estado similar al vidrio; por encima de la Tg en estado fundido y se

comporta como fluido (The Rheology of Hot Melt Adhesives | Adhesives & Sealants Industry, 2003).

En el presente trabajo se desarrollará un adhesivo tipo hot melt para etiquetas utilizadas en empaques de productos refrigerados y congelados, iniciando con la identificación de las principales características y propiedades que debe cumplir el adhesivo, la selección de materiales para desarrollar una formulación con desempeño óptimo a bajas temperaturas, la fabricación a nivel de laboratorio y la caracterización donde se realizará la medición de las temperaturas de transición vítrea y propiedades adhesivas.

2. METODOLOGÍA

A continuación, se presenta la metodología desarrollada en la investigación



2.1. Variables de entrada

Identificar las características del adhesivo en desarrollo, sus propiedades cuantitativas, cualitativas y los respectivos valores y rangos de estas.

Esta etapa es fundamental en el diseño de un adhesivo; ya que se establecen las características y propiedades que el adhesivo debe cumplir. Para definir estas características se realizó una investigación de mercado en diferentes países como: Chile, Perú, Ecuador, Mexico y Centroamérica, esta investigación se enfocó al mercado de productos refrigerados y congelados; con el fin de, conocer las diferentes aplicaciones, tipos de sustratos, rangos de temperaturas, entre otros. A continuación, se relacionan las preguntas que se realizaron en las diferentes entrevistas:

- ¿Cuáles son las aplicaciones del mercado donde se requiera el pegado de etiquetas a baja temperatura?

- ¿Cuáles son los sustratos que se utilizan en estas aplicaciones (Sobre que material se pega la etiqueta autoadhesiva)?
- ¿A que temperatura se pegan las etiquetas autoadhesivas?
- ¿Después de pegada la etiqueta a que temperatura es llevado el sustrato?
- ¿Cuáles son las temperaturas de almacenamiento y transporte del sustrato después de pegada la etiqueta?
- ¿Cuál es el tiempo de refrigeración o congelación del sustrato después de pegada la etiqueta?

La información obtenida en las diferentes entrevistas se adaptó y organizo en la siguiente matriz, donde se presentan las características, propiedades cuantitativas y cualitativas del adhesivo a diseñar (Ver tabla 1).

Tabla 1. Características, propiedades cuantitativas y cualitativas del adhesivo a diseñar.

Propiedades del adhesivo	Unidad de medida	Nivel que desea obtener en el adhesivo	Observaciones
Rango de Temperatura de Servicio	°C	(-30) – (70)	
Rango temperatura de aplicación	°C	(-10) – (40)	
Otras propiedades	No aplica	No aplica	No se evidenciaron propiedades adicionales
Características del adhesivo			
Sustratos	Desempeño requerido en el sustrato	Observaciones	
Papel			
Adherencia temperatura ambiente	Excelente		
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente		
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena		
Cartón			
Adherencia temperatura ambiente	Excelente		
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente		
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena		
Vidrio			

Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	No aplica	En la investigación realizada no se evidencio el uso de sustratos de vidrio en temperaturas de congelación
Metal		
Adherencia temperatura ambiente	No aplica	En la investigación realizada no se evidencio el uso de sustratos de metal
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	No aplica	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	No aplica	
Polietileno		
Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena	
Polipropileno		
Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena	
PVC		
Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena	
PET		
Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena	
Poliéster		
Adherencia temperatura ambiente	Excelente	
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	Excelente	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	Buena	
Frutas		
Adherencia temperatura ambiente	No aplica	En la investigación realizada no se evidencio el uso de frutas como sustratos
Adherencia temperatura de refrigeración (0) - (5) °C	No aplica	
Adherencia temperatura de congelación (-10) - (0) °C	No aplica	
Otros sustratos - Temperatura:		
Clamshell para empacar frutas (0) - (5) °C	Excelente	Se evidencio que uno de los usos potenciales de este tipo de adhesivos es sobre clamshell, pegado a temperatura de refrigeración (5°C).

2.2. Selección de materiales

En esta etapa se seleccionan y clasifican los materiales que se utilizarán en el adhesivo en desarrollo, estos materiales deben de otorgarle al adhesivo los atributos y características ya identificados en la etapa de variables de entrada. Se deben describir sus presentaciones comerciales y diferentes restricciones de abastecimiento y producción.

A continuación, se describen las principales características de los materiales que generalmente se utilizan en el proceso de fabricación de adhesivos tipo Hot melt

Los polímeros son el principal componente de un adhesivo tipo hot melt, estos lo dotan de cohesión y tenacidad, pero por lo general no poseen "Tack" o pegajosidad, por lo que por sí solos no pueden ser utilizados como adhesivos. Los principales polímeros utilizados en la fabricación de adhesivos hot melt son los copolímeros de bloques estirénicos, los cuales tienen una alta elasticidad debido a la incompatibilidad existente entre los diferentes dominios que lo conforman. La morfología de las dos fases depende de la estructura molecular y de los pesos moleculares de ambas fases. A temperatura ambiente los dominios de poliestireno son rígidos, pero por encima de su temperatura de transición vítrea ($T_g=100^\circ\text{C}$) los dominios se debilitan, y si aumenta mucho más su temperatura, el polímero se comporta como un líquido viscoso. Por esta razón, los copolímeros de bloque son muy utilizados en la fabricación de este tipo de adhesivos (*Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 25; Robertson et al., 2020*).

Las resinas son las materias primas que aportan pegajosidad, por lo cual son el segundo componente por excelencia de los adhesivos. Para la elección de una resina es necesario tener en cuenta los siguientes puntos: Estructura química, compatibilidad con otros ingredientes, peso molecular, punto de reblandecimiento, polaridad, color, olor, estabilidad al calor, propiedades finales que se desean en el adhesivo, tipo de

procesamiento al que estará sujeto el adhesivo y la naturaleza química del polímero base (*Edward M. Petrie, n.d.; Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 55*).

Las resinas actúan como reductores de viscosidad, agentes de mojado y promotores de adhesión. Se incorporan a los polímeros base que carecen principalmente de pegajosidad y propiedades sensibles a la presión, pero proporcionan cohesión. De esta forma, las resinas brindan al formulador una herramienta para equilibrar la adhesión y la cohesión de acuerdo con los requisitos del uso final (*Edward M. Petrie, n.d.; Ferrándiz Gómez Teresa, 1995, p. 21*).

A continuación, se relacionan los principales tipos de resinas utilizados en la preparación de adhesivos hot melt:

- Resinas hidrocarbonadas alifáticas C5
- Resinas hidrocarbonadas aromáticas C9
- Resinas hidrocarbonadas alifática modificadas con aromáticos C5/C9 (Resinas con mejores características de compatibilidad y pegajosidad para la fabricación de adhesivos hot melt.)
- Resina éster de colofonia
- Resina éster de colofonia Tall Oil
- Resinas politerpénicas

Algunas de estas resinas pueden ser líquidas, las cuales se pueden utilizar como plastificante o agente de pegajosidad, estas se utilizan principalmente para mejorar las propiedades a bajas temperaturas.

Los plastificantes disminuyen la dureza del adhesivo, mejoran la pegajosidad, mejoran la flexibilidad a baja temperatura, disminuyen la viscosidad de los adhesivos para mejorar la procesabilidad de estos, normalmente son sustancias de bajo peso molecular y baja temperatura de transición vítrea (T_g). Los principales tipos de plastificantes utilizados en la producción de adhesivos hot melt son las ceras, los aceites y las resinas líquidas. Las ceras además de realizar su función como plastificantes en el

adhesivo regulan la resistencia de este a altas temperaturas (*Irving Skeist, 1990, p. 250; Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 84*).

Los antioxidantes se encargan de retardar la oxidación dotando al adhesivo de estabilidad frente a la temperatura o a la luz. Cantidades menores al 1% en peso en la formulación son normalmente suficientes para retrasar estos fenómenos (*Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 80; Xie et al., 2004*)

Adicional a estos cuatro componentes principales, se pueden tener otras materias primas como cargas o pigmentos, los cuales tienen funciones más específicas. Las cargas son materiales sólidos, por lo general carbonato de calcio, sílices y silicatos que se adicionan principalmente para mejorar las propiedades mecánicas y abaratar el

costo del adhesivo (*Ramírez Guillem Alejandro, 2005, p. 83*)

Los materiales se seleccionaron teniendo en cuenta los atributos requeridos en el adhesivo, como en este caso es un desarrollo de un adhesivo para bajas temperaturas, se eligió un grupo de resinas líquidas, las cuales mejoran las propiedades de los prototipos propuestos a bajas temperaturas. Adicional a esto, se seleccionó un plastificante (Aceite) el cual mejorara la procesabilidad del adhesivo.

En la tabla 2 se presentan los materiales seleccionados y su caracterización mediante diferentes métodos.

Tabla 2. Materias primas y su caracterización mediante diferentes métodos

Nombre químico de la materia prima	Propiedad	Unidad de medida	Nivel que desea obtener en el adhesivo	Nivel obtenido en la medida	Observaciones
Copolímero SB, lineal	Viscosidad	cP	700 - 1000	850	Solución con tolueno (30%)
Copolímero SB, lineal	índice de fluidez	g/10 min	8.0 – 15.0	10.25	
Copolímero SI, lineal	Viscosidad	cP	700 - 1100	900	Solución con tolueno (30%)
Copolímero SI, lineal	índice de fluidez	g/10 min	7.0 – 17.0	12.32	200 °C, 5kg
Copolímero SB, lineal	Viscosidad	cP	3700 - 4300	3900	Solución con tolueno (30%)
Resina líquida, Rosin Ester	Punto de ablandamiento	°C	7 - 12	9.11	
Resina líquida, Rosin Ester	Viscosidad	cP	10000 - 13000	11500	La resina debe ser calentada para medir su viscosidad (40°C)
Resina líquida, Rosin Ester	Temperatura de transición vítrea	°C	(-30) – (-35)	-34.98	
Resina líquida, Ester de colofonia de polialcoholes	Viscosidad	cP	8000 - 10000	9500	La resina debe ser calentada para medir su viscosidad (40°C)

Resina líquida, Ester de colofonia de polialcoholes	Temperatura de transición vítrea	°C	(-15) – (-25)	-22.54	
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester de glicerol	Punto de ablandamiento	°C	80 - 90	87	
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester de glicerol	Viscosidad	cP	200 - 400	300	La resina debe ser fundida para medir su viscosidad (160°C)
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester of Pentaerythritol	Punto de ablandamiento	°C	95 - 100	99.8	
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester of Pentaerythritol	Viscosidad	cP	300-550	450	La resina debe ser fundida para medir su viscosidad (160°C)
Resina sólida, Éster de un poliol	Punto de ablandamiento	°C	77 - 83	80	
Resina sólida, Éster de un poliol	Viscosidad	cP	180 - 220	200	La resina debe ser fundida para medir su viscosidad (160°C)
Resina sólida, Éster de un poliol	Temperatura de transición vítrea	°C	25 - 35	31	
Resina sólida hidrocarbonada alifática modificada C9	Punto de ablandamiento	°C	89 - 96	92	
Resina sólida hidrocarbonada alifática modificada C9	Viscosidad	cP	630 - 1350	1100	La resina debe ser fundida para medir su viscosidad (160°C)
Resina sólida hidrocarbonada alifática modificada C9	Temperatura de transición vítrea	°C	45 - 55	50	
Resina sólida, C9 hidrocarburo hidrogenado	Punto de ablandamiento	°C	95 - 105	99.8	
Resina sólida, C9 hidrocarburo hidrogenado	Viscosidad	cP	470 - 576	500	La resina debe ser fundida para medir su viscosidad (160°C)
Resina líquida, Politerpénica	Punto de ablandamiento	°C	22 - 28	27	
Resina líquida, Politerpénica	Viscosidad	cP	23000 - 27000	25100	La resina debe ser calentada para medir su viscosidad (40°C)
Resina líquida, Politerpénica	Temperatura de transición vítrea	°C	(-15) – (-25)	-21	
Resina líquida, Hidrocarbonada alifática C5	Punto de ablandamiento	°C	5 - 15	13	
Resina líquida, Hidrocarbonada alifática C5	Viscosidad	cP	2000 - 6000	4000	La resina debe ser calentada para medir su viscosidad (40°C)

Resina líquida, Hidrocarbonada alifática C5	Temperatura de transición vítrea	°C	(-25) – (-36)	-33	
Aceite Nafténico	Viscosidad	cP	180 - 350	310	
Aceite Nafténico	Densidad	Kg/dm ³	0.80 – 0.90	0.89	
Antioxidante Fenólico Primario	Solubilidad en acetato de etilo	min	30-50	45	

2.3. Proceso de materialización

2.3.1. Diseño de experimentos

Las características de las formulaciones a base de copolímeros dependen de cómo interactúan los distintos ingredientes de la formulación con las dos fases presentes. Las siguientes generalizaciones, aunque pueden no ser válidas para todas las composiciones, proporcionan pistas útiles que pueden guiar las formulaciones.

1. Las resinas compatibles con la fase de estireno pueden aumentar o disminuir el límite superior de temperatura de servicio. Los plastificantes compatibles con la fase intermedia (Isopreno / Butadieno) pueden disminuir el límite inferior de temperatura.
2. Las resinas compatibles con la fase intermedia (Isopreno / Butadieno) y los plastificantes, tienden a ablandar las formulaciones al disminuir la concentración de la fase de bloques terminales duros (Estireno).
3. El Tack tiende a verse favorecido por los bloques intermedios de isopreno frente a los bloques intermedios de butadieno; dicha pegajosidad es producida por algunas resinas compatibles con esta fase intermedia; todas las resinas sólidas compatibles con la fase de estireno tienden a disminuir el Tack.
4. La adhesión específica a sustratos polares o metálicos tiende a

incrementarse con resinas polares, insaturadas o aromáticas y a disminuir con plastificantes de hidrocarburo.

5. Las viscosidades de la masa fundida tienden a disminuir notablemente tanto con resinas como con plastificantes; las cargas inorgánicas tenderán a aumentar la viscosidad (*Irving Skeist, 1990, p. 258*).

Teniendo en cuenta los puntos anteriores, se propone un diseño de experimentos (Ver tabla 4) donde se plantean 21 mezclas, utilizando diferentes materias primas como: Copolímeros SIS, SBR, SBS, resinas líquidas, resinas sólidas, antioxidante fenólico y aceite nafténico. Este diseño de experimentos se plantea teniendo en cuenta los requerimientos conocidos en la etapa 1 Variables de entrada.

Se busca que las formulaciones propuestas tengan una temperatura de transición vítrea (Tg) por debajo de los 0 °C, lo cual va a permitir que el desempeño de estos adhesivos sea favorable a bajas temperaturas; ya que la Tg se define, como la temperatura a la cual las propiedades del adhesivo cambian radicalmente, debido a los movimientos de las cadenas poliméricas que lo componen (*José Miguel Martín Martínez, 2006, p. 47*). La temperatura de transición vítrea determina indirectamente la temperatura de aplicación, por lo cual conocerla es de vital importancia en la fase de diseño del adhesivo.

Cuando el adhesivo se encuentra expuesto a una temperatura inferior que su temperatura de transición vítrea el movimiento de sus cadenas poliméricas disminuye, lo cual ocasiona que el adhesivo sea rígido y quebradizo, desactivando así sus propiedades adhesivas. A temperaturas superiores que la Tg el movimiento de las cadenas aumenta haciendo que este tenga un comportamiento elástico, con propiedades adhesivas activas. Por cual, mientras menor sea la temperatura de transición vítrea del adhesivo en

desarrollo, mejor será su desempeño a bajas temperaturas; teniendo así, un adhesivo ideal para productos refrigerados y congelados (Defrancis & Liu, 2016; Lerma José Ramón, 2021)

En la tabla 3 se presenta el diseño de experimentos y en la tabla 4 el costo de cada una de estas formulaciones.

Tabla 3. Diseño de experimentos

Nombre químico de la materia prima	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21
Copolímero SB, lineal														18	18	18.5	18.5	18.5	18.5		
Copolímero SI, lineal	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	29	29	23	17	17	19	19	19	19	19.5	16
Copolímero SBR	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16							19.5	23
Resina líquida, Rosin éster	15					10.8									15						
Resina líquida, Ester de colofonia de polialcoholes				15	10.8																
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester de glicerol					7.5	7.5	7.5	7.5			7.5	7.5									
Resina sólida, Tall Oil Rosin Ester of Pentaerythritol									35.2	35.2	30	30					40		40		
Resina sólida, Éster de un poliol																40		40			
Resina hidrocarbonada alifática modificada C9	35.2	35.2	35.2	35.2	35.2	35.2	35.2	35						39	39					35.2	35.2
Resina sólida, C9 hidrocarburo hidrogenado													35.2								
Resina líquida, Politerpénica			15					10		15	10								14.5	14.5	
Resina líquida, Hidrocarbonada alifática C5		15					10.8		15			10	15	15		14.5	14.5			15	15
Aceite Nafténico	10.3	10.3	10.3	10.3	7	7	7	7.8	10.3	10.3	7	7	10.3	10	10	7	7	7	7	10.3	10.3
Antioxidante Fenólico Primario	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5

Tabla 4. Costos de los prototipos planteados

Costo (USD/Kg)																				
F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21
3.11	3.26	3.76	2.99	3.02	3.11	3.22	3.53	3.26	3.75	3.55	3.22	3.30	2.99	2.85	5.03	3.01	5.52	3.50	3.30	3.34

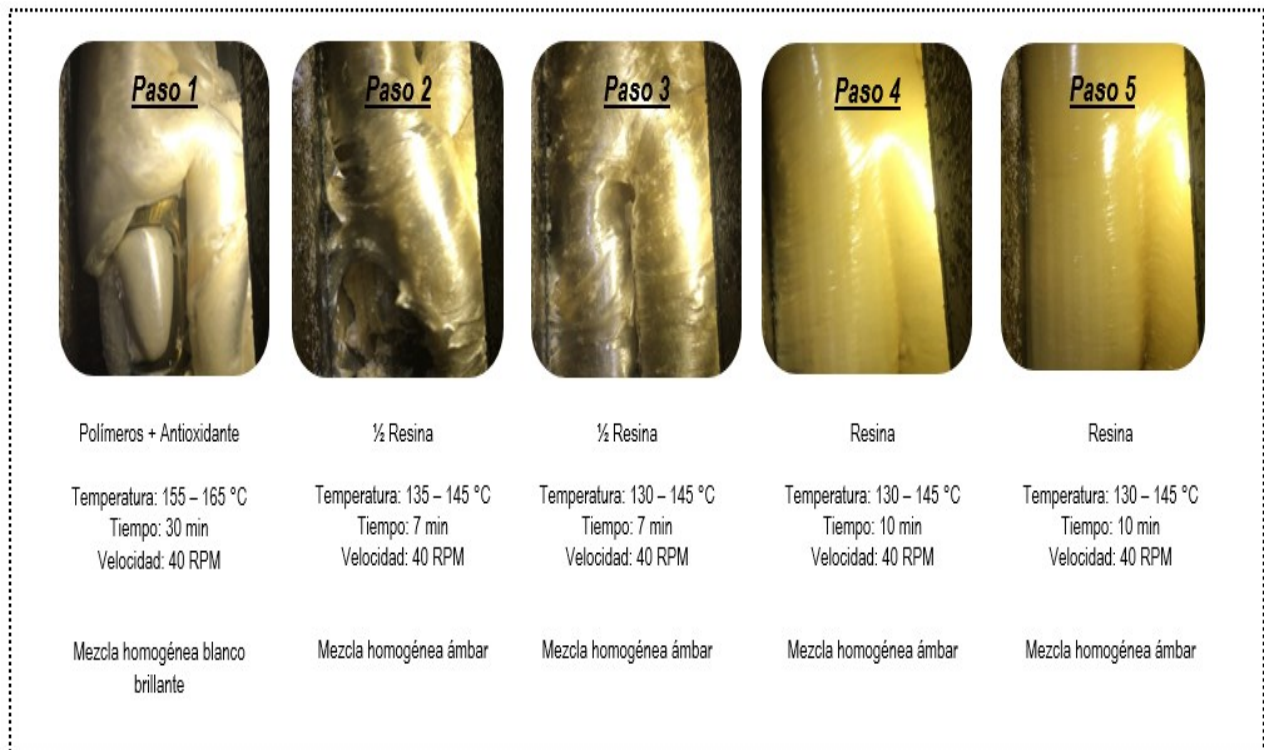
2.3.2. Fabricación de los prototipos propuestos

Se fabrican las 21 formulaciones propuestas, realizando seguimiento al orden de adición, las materias primas, las diferentes temperaturas

durante las mezclas, velocidades, tiempos y características como apariencia.

En la imagen 1 se representan las diferentes etapas de la mezcla.

Imagen 1. Esquema representativo con el paso a paso en la mezcla.



2.4. Caracterización del adhesivo y el material autoadhesivo

2.4.1. Pruebas cuantitativas material autoadhesivo

Después de fabricar las mezclas propuestas en el diseño de experimentos se procede con la laminación de estas y su caracterización. Para la caracterización del material autoadhesivos se realizaron las siguientes pruebas:

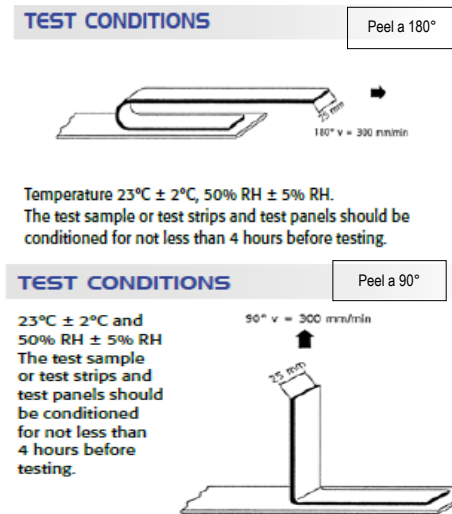
- **Peel:** Fuerza requerida para desprender el material autoadhesivo después de pegado

sobre un sustrato bajo condiciones específicas.

El peel se mide inmediatamente, a los 20 minutos y a las 24 horas de la aplicación, considerando esta última como la adherencia definitiva.

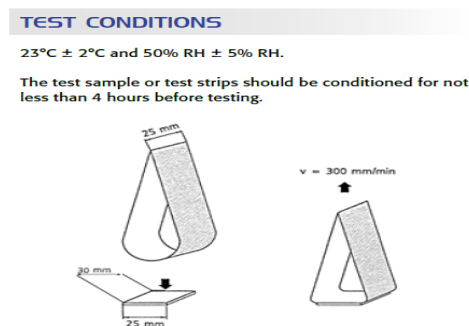
- **Condiciones de la prueba:** Se adhiere una tira de 25mm de ancho y un largo mínimo de 175mm a una placa y se ejerce presión con un rodillo de 2Kg. La muestra se despegue con un ángulo de 180° o de 90° y una velocidad constante de 300mm/min (FINAT TECHNICAL HANDBOOK, 2019, p. 8).

Imagen 2. Representación gráfica de la prueba de Peel



- **Loop Tack:** Fuerza requerida para separar a una velocidad específica el material que se ha puesto en contacto con el área de un sustrato. Se realiza para medir la adhesión inicial, este método permite comparar el agarre inicial de los diferentes adhesivos.
- **Condiciones de la prueba:** Se forma un lazo de material autoadhesivo de 25mm de ancho y largo mínimo de 175mm y se sostiene por la mordaza de un dinamómetro. El bucle de lámina se pone en contacto con un sustrato en un área de contacto de 25*25mm y se despega a una velocidad de 300mm/min (FINAT TECHNICAL HANDBOOK, 2019, p. 22).

Imagen 3. Representación gráfica de la prueba de Loop Tack



Nota: En ambas pruebas se pueden utilizar diferentes sustratos (Acero, Polietileno, Cartón, entre otros); esto con el fin de, simular el comportamiento del adhesivo sobre diferentes materiales.

2.4.2. Pruebas cualitativas

Las pruebas cualitativas se realizan simulando las condiciones finales de pegado del material autoadhesivo sobre distintos sustratos y a diferentes temperaturas, como en este caso se está desarrollando un adhesivo para bajas temperaturas se llevaron a cabo a 5°C , -10°C y -20°C . Su calificación es de 0 a 5, donde 0 es la calificación más baja y 5 la calificación más alta.

Estas pruebas son realizadas por tres personas y se promedian los resultados.

3. Resultados

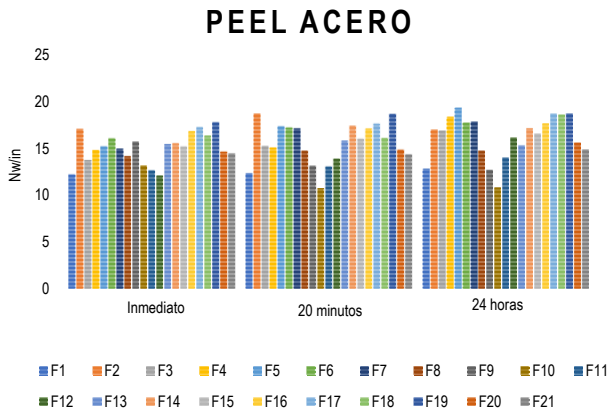
3.1. Pruebas cuantitativas

➤ Peel

- **Sustratos:** Acero, Polietileno no tratado y cartón
- **Tiempos:** Inmediato, 20 minutos y 24 horas

Esta prueba se realizó sobre tres sustratos; con el fin de, simular el comportamiento de los adhesivos en diferentes tipos de materiales, los cuales fueron seleccionados de acuerdo con la información de la etapa de variables de entrada. Adicional a esto, la prueba fue realizada en tres tiempos diferentes, para evaluar como variaba la fuerza conforme pasaba el tiempo.

Grafica 1. Peel sobre acero

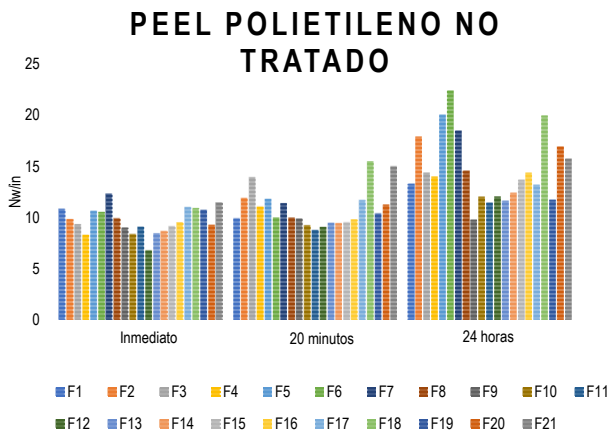


➤ **Loop Tack**

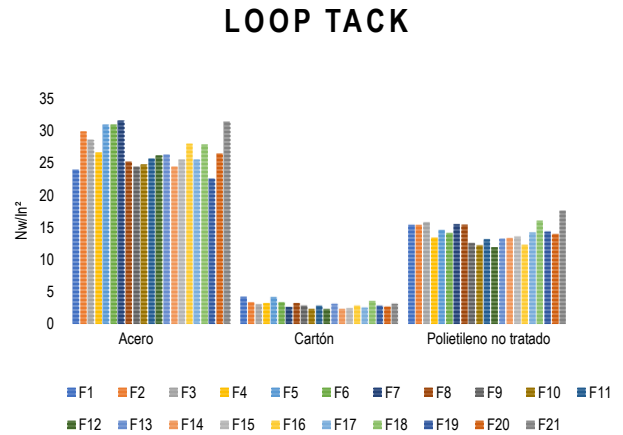
- **Sustratos:** Acero, Polietileno no tratado y cartón

Esta prueba se realizó sobre tres sustratos; con el fin de, simular el comportamiento de los adhesivos en diferentes tipos de materiales, los cuales fueron seleccionados de acuerdo con la información de la etapa de variables de entrada.

Grafica 2. Peel sobre polietileno no tratado

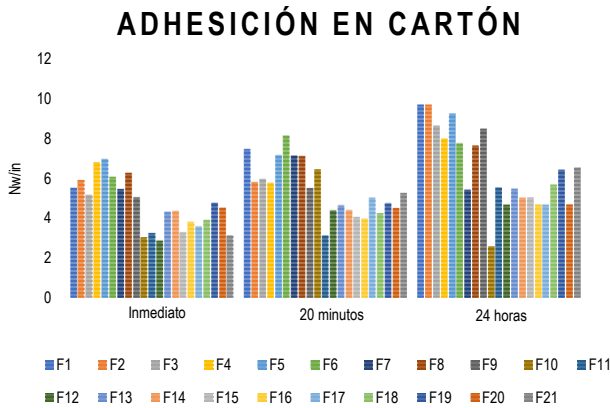


Grafica 4. Loop Tack



Nota: En ambas pruebas se seleccionó entre los sustratos el acero, aunque en la etapa de variables de entrada no se detectaron aplicaciones sobre este material. Este fue seleccionado ya que se considera un sustrato universal debido a que su composición no cambia.

Grafica 3. Peel sobre cartón



Al analizar los resultados de las pruebas cuantitativas se encuentra que de manera general todos los adhesivos tienen un buen desempeño a temperatura ambiente, no se observa baja adherencia en los sustratos evaluados.

En el peel en acero tanto inmediato como a los 20 minutos y a las 24 horas todos los adhesivos presentan valores por encima de los 10 Nw/in, en el caso del polietileno no tratado todos presentan valores por encima de 6 Nw/in y en el caso del cartón todos presenta valores superiores 2.5 Nw/in.

En el Loop Tack en acero todos los adhesivos presentan valores por encima de los 20 Nw/in², en polietileno no tratado por encima de los 10 Nw/in² y finalmente en cartón todos los adhesivos superan 2.2 Nw/in²

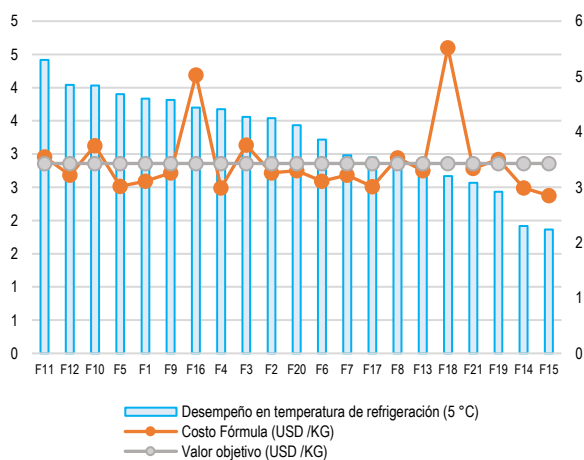
Se considera que estos valores se encuentran dentro de los rangos normales, por lo cual se concluye que los adhesivos formulados tienen un buen desempeño a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta que el adhesivo en desarrollo es para etiquetas usadas en condiciones de refrigeración y congelado se les da un mayor peso a las pruebas cualitativas realizadas en estas temperaturas

3.2. Pruebas cualitativas

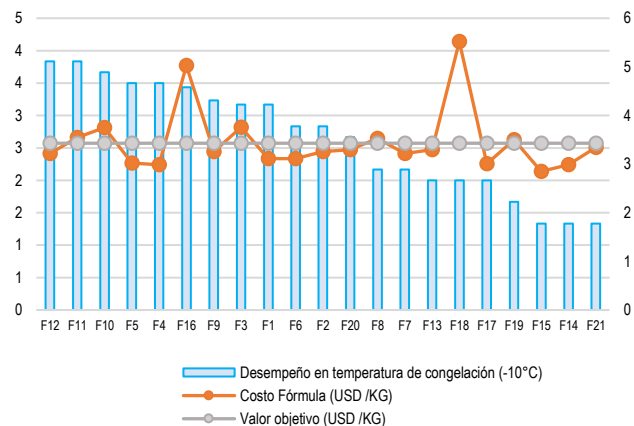
A continuación, se relacionan los resultados en las gráficas 5, 6 y 7, donde se correlacionan con el costo de cada formula y el costo objetivo del desarrollo.

Gráfica 5. Desempeño de los adhesivos en temperatura de refrigeración (5°C).



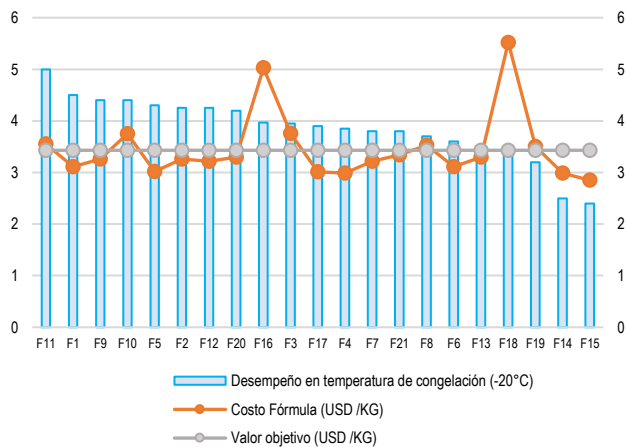
*Los adhesivos se encuentran organizados de mayor a menor desempeño.

Gráfica 6. Desempeño de los adhesivos en temperatura de congelación (-10°C).



*Los adhesivos se encuentran organizados de mayor a menor desempeño.

Gráfica 7. Desempeño de los adhesivos en temperatura de congelación (-20°C).



*Los adhesivos se encuentran organizados de mayor a menor desempeño.

Al evaluar los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas, se encuentra que los 10 adhesivos con mejor desempeño en cada una de estas condiciones son:

Tabla 5. Desempeño de los adhesivos en temperatura de refrigeración y congelación

Desempeño en temperatura de refrigeración (5 °C)	Desempeño en temperatura de congelación (-10°C)	Desempeño en temperatura de congelación (-20°C)
F11	F12	F11
F12	F11	F1
F10	F10	F9
F5	F5	F10
F1	F4	F5
F9	F16	F2
F16	F9	F12
F4	F3	F20
F3	F1	F16
F2	F6	F3
F20	F2	F17
F6	F20	F4
F7	F8	F7
F17	F7	F21
F8	F13	F8
F13	F18	F6
F18	F17	F13
F21	F19	F18
F19	F15	F19
F14	F14	F14
F15	F21	F15

*Los adhesivos se encuentran organizados de mayor a menor desempeño.

En la tabla 6 se puede observar que los adhesivos F1, F3, F5, F9, F10, F11, F12 y F16 están en los 10 primeros lugares en las tres temperaturas evaluadas (5°C, -10°C, y -20°C). En las gráficas 5, 6 y 7 se puede observar la correlación del desempeño de estos adhesivos con el costo de cada una de las fórmulas y el costo objetivo del desarrollo, donde se encuentra que los adhesivos F3, F10, F11 y F16 tienen un buen comportamiento bajo las condiciones de refrigeración y congelación, pero el costo de fórmula supera el costo objetivo 3.43 USD/Kg. Por lo cual se seleccionan los adhesivos F1, F5, F9 y F12, los cuales tienen un buen desempeño y un costo por debajo de 3.43 USD/Kg.

Se observa que el adhesivo que tiene un mejor desempeño en las tres temperaturas es el F11 (Costo de fórmula: 3.55 USD/Kg), el cual está 3.38% por encima del costo objetivo. Teniendo en cuenta que este adhesivo se encuentra entre los dos primeros lugares en las tres temperaturas evaluadas y no tiene una diferencia en costo por encima del 5% en comparación con el costo objetivo, también es seleccionado para pasar una segunda etapa.

El adhesivo F4 (Costo de fórmula: 2.99 USD/Kg), se encuentra entre los 10 primeros lugares en las temperaturas de 5°C y -10°C, y en la temperatura de -20°C se encuentra en el puesto 12, teniendo en cuenta estos resultados y que el adhesivo tiene un costo de fórmula 12.8% por debajo del costo objetivo también es seleccionado para pasar a una segunda etapa.

Los adhesivos seleccionados para pasar a la etapa de reología son: F1, F4, F5, F9, F11 y F12.

4. Reología

La reología se define como el estudio de la deformación y el flujo de la materia, y revela la relación estructura-propiedad de un adhesivo y su comportamiento viscoelástico en respuesta al tiempo, la temperatura y el estrés. La utilización de este método de prueba puede ofrecer muchos beneficios como herramienta de desarrollo.

Las mediciones típicas de reología oscilatoria incluyen barrido de temperatura, barrido de frecuencia y barrido de tiempo. En esta investigación se implementó el barrido dinámico de temperatura, el cual es un método que registra mediciones de datos a diferentes temperaturas mientras se aplica una tensión sinusoidal a una frecuencia constante. Esta prueba se utiliza para analizar diferentes características, como el módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' y la $\tan\delta$. Estas características nos ayudan a comprender las propiedades físicas del adhesivo y la transición vítrea (T_g) (Defrancis & Liu, 2016)

4.1. Método:

- Barrido de temperatura: -20 - 166 °C
- Frecuencia: 0.1 rad/s
- Amplitud: 0.01%
- Geometría: Reómetro de placas paralelas. El adhesivo está intercalado entre dos discos paralelos, uno de ellos gira y el otro está parado.

4.2. Resultados

En las gráficas 8 y 9 se pueden observar las curvas de la temperatura de transición vítrea (T_g) y los módulos elásticos (G') de las formulaciones F1, F4, F5, F9, F11 y F12.

Grafica 8. Temperatura de transición vítrea de las formulaciones F1, F4, F5, F9, F11 y F12

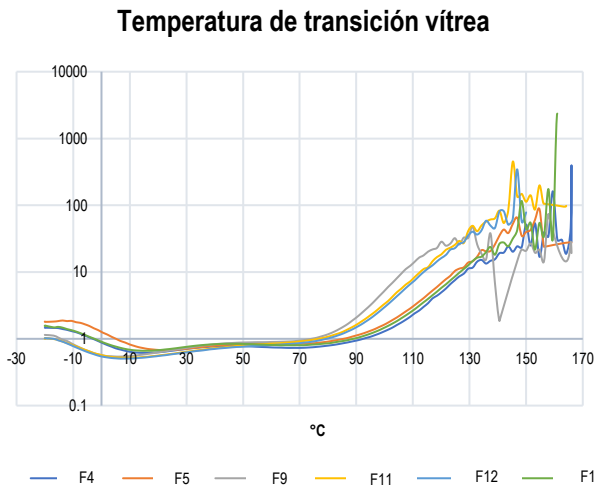
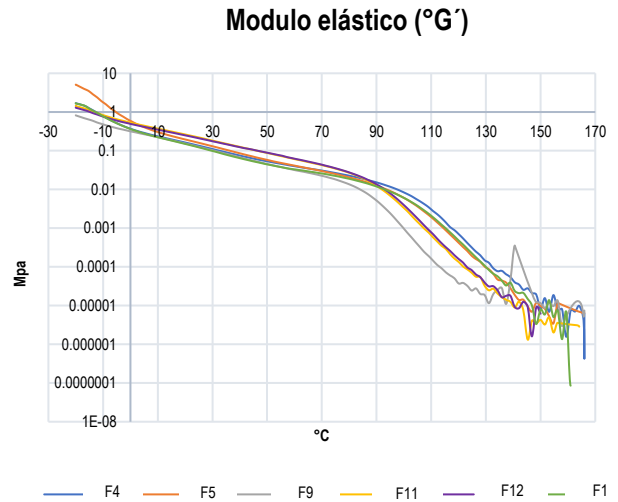


Tabla 6. Datos de la temperatura de transición vítrea de las formulaciones F1, F4, F5, F9, F11 y F12

Temperatura de transición vítrea (°C)					
F1	F4	F5	F9	F11	F12
-19.97	-20.00	-13.73	-20.09	-19.97	-20.00

Grafica 9. Modulo elástico de las formulaciones F1, F4, F5, F9, F11 y F12



Al analizar las temperaturas de transición vítrea de las formulaciones, encontramos que todos los adhesivos evaluados tienen una temperatura por debajo de -10°C, lo cual se correlaciona con los resultados encontrados en las pruebas cualitativas, donde todos presentaban un buen desempeño a bajas temperaturas.

La formulación F5 tiene una T_g de -13.73°C, mientras que las formulaciones F1, F4, F9, F11 y F12 tienen temperaturas de transición vítrea entre los -19°C y -20°C. La temperatura de transición vítrea marca un cambio de fase muy importante en los adhesivos, si un adhesivo se encuentra por debajo de esta temperatura tiene un comportamiento rígido y pierde sus propiedades adhesivas, mientras que cuando se encuentra por encima de la T_g estas propiedades se activan. Por esto, se considera que el adhesivo F5 tiene un menor desempeño a bajas temperaturas ($\leq -13^\circ\text{C}$).

Al analizar la gráfica del módulo elástico (G') se encuentra que a temperaturas bajas ($\leq -20^\circ\text{C}$) el módulo tiende a ser más alto, lo que implica que el adhesivo es duro y quebradizo. Cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea se ablanda, es decir, el módulo cae bruscamente y la tangente de pérdida alcanza valores altos. La T_g se define como

la ubicación del máximo de la tangente de pérdidas. (Chang, 1997).

Revisando el comportamiento de los módulos elásticos a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ se puede observar que F5 tiene un módulo más alto a esta temperatura, seguido por F4, F1, F11, F12 y por último la formulación F9 con el módulo más bajo a estas condiciones. Al tener F5 el módulo más alto se encontrará más duro, con poca fluidez y no tendrá una buena humectación en el momento de ser pegado sobre los diferentes sustratos a esta temperatura. Por lo cual, esta formulación tendría un desempeño menor en comparación con las otras formulaciones bajo estas condiciones (Horst, n.d.).

5. Conclusiones

Se identificaron las características, propiedades cuantitativas y cualitativas que debía cumplir el adhesivo en desarrollo mediante una investigación de mercado, lo cual permitió realizar de manera eficaz el desarrollo del adhesivo; confirmando así que la etapa de variables de entrada es fundamental a la hora de desarrollar un material.

Se seleccionaron las materias primas a utilizar en las fórmulas propuestas, identificando copolímeros lineales SI y SB, diferentes resinas hidrocarbonadas, resinas de éster de colofonia, resinas líquidas para mejorar el desempeño de los adhesivos propuestos a bajas temperaturas, aceite naftenico y un antioxidante fenólico. Se concluye que la selección de estas materias primas fue asertiva ya que los adhesivos propuestos tuvieron un buen desempeño a bajas temperaturas; por lo cual se recomienda antes de fabricar prototipos, realizar una buena investigación de mercado y en base a esta una adecuada selección de materias primas.

Se caracterizaron las formulaciones propuestas mediante pruebas cuantitativas, cualitativas y reología; adicional a esto, se relacionó el desempeño de los diferentes adhesivos con su costo de fórmula. Después de realizar estas evaluaciones, se encontró que el adhesivo F9 con una temperatura de transición vítrea de $-20.09\text{ }^{\circ}\text{C}$ un

módulo elástico bajo y un costo de fórmula 4.96% por debajo del costo objetivo se considera la mejor opción y se recomienda para ser usado en etiquetas que se pegan sobre empaques de productos refrigerados y congelados.

6. Bibliografía

Chang, E. P. (1997). Viscoelastic properties of pressure-sensitive adhesives. *Journal of Adhesion*, 60(1–4), 233–248.
<https://doi.org/10.1080/00218469708014421>

Defrancis, M., & Liu, Y. (2016). *Use of Rheology As a Developing and Troubleshooting Tool for Psa Applications*.

Edward M. Petrie. (n.d.). *Selecting Tackifiers for Adhesives and Sealants*. Retrieved December 12, 2022, from <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/tackifiers-for-adhesives-and-sealants>

Ferrándiz Gómez Teresa. (1995). *Adición de resinas de hidrocarburo a adhesivos de policloropreno*. Universidad de Alicante.

FINAT TECHNICAL HANDBOOK (10th ed.). (2019).

Horst, R. H. (n.d.). *RHEOLOGICAL ANALYSIS FOR DEVELOPMENT AND QUALITY ASSURANCE OF PRESSURE SENSITIVE ADHESIVES*.

José Miguel Martín Martínez. (2006). *Polímeros y adhesivos "Un curso de diapositivas en Power Point" - Jose Miguel Martin Martinez - comprar libro 9788479088903 - Cervantes* (1st ed.). Universidad de Alicante.
<https://www.cervantes.com/libro/9788479088903/polimeros-y-adhesivos-un-curso-de-diapositivas-en-power-point/>

Lerma José Ramón. (2021, July 12). *La relación entre la temperatura de transición vítrea Tg, la temperatura de cristalización, la presión de inyección y el tiempo de enfriamiento - Plástico*.
<https://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/355460-relacion-entre-Temperatura-transicion-vitrea-Tg-temperatura->

cristalizacion-presion.html

Irving Skeist. (1990). *Handbook of Adhesives* (I. Skeist (Ed.); 3rd ed.). Chapman & Hall, Nueva York, NY.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0671-9>

Ramírez Guillem Alejandro. (2005). *Incidencia de la formulación en las propiedades de adhesivos termofusibles en base EVA que contienen resinas de hidrocarburo y ceras de diferente naturaleza*. Universidad de Alicante.

Robertson, D., van Reenen, A., & Duveskog, H. (2020). A comprehensive investigation into the structure-property relationship of wax and how it influences the properties of hot melt adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 99.
<https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2020.102559>

Xie, L., Ercillo, J. C., Sasaki, Y., Min, K. W., & Ko, C. U. (2004). *CONSTRUCCIONES ADHESIVAS SENSIBLES A LA PRESION DE COMPUESTOS MULTICAPA.(ES2216962)* (Patent No. 2216962). García-Cabrerizo y del Santo, Pedro.