

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 506**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/00** (2006.01)  
**G09F 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09782420 .5**  
96 Fecha de presentación: **01.09.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2334746**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Composición adhesiva para etiquetas autoadhesivas desplegadas libres de plastificante**

30 Prioridad:  
**12.09.2008 EP 08164274**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.04.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHUMACHER, Karl-Heinz y**  
**CIMPEANU, Carmen-Elena**

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

ES 2 378 506 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

Composición adhesiva para etiquetas autoadhesivas y despegables libres de plastificante.

La presente invención hace referencia a unas composiciones adhesivas, que contienen un polímero, preferentemente disperso en agua, con menor temperatura de transición vítrea y que pueda elaborarse a temperaturas de polimerización comparativamente bajas a partir de acrilato 2-etilhexílico y "otros monómeros" etilénicamente insaturados y radicalmente copolimerizables, de los que una parte son comonómeros conteniendo ácido. La invención hace también referencia a unas etiquetas recubiertas con la composición adhesiva y al proceso de fabricación de unas etiquetas de papel autoadhesivas y despegables exentas de plastificante.

Las etiquetas despegables se emplean para etiquetar temporalmente objetos, debiendo despegarse de nuevo las etiquetas de la superficie etiquetada, después de su uso, dejando la menor cantidad de residuos posible. Un ejemplo son las etiquetas de papel, que se pegan típicamente en el dorso de los libros, que contienen información sobre los productores, vendedor o el precio y que puede quitar después el comprador del libro. Para las etiquetas de papel despegables se utilizan hoy en día, además de los adhesivos conteniendo disolvente y adhesivos termofusibles, también adhesivos acuosos que contengan plastificante. El plastificante debe proporcionar niveles de adhesión suficientemente bajos y una buena actitud despegable de las etiquetas. Un inconveniente de estos plastificantes radica en que pueden migrar del adhesivo a través del papel de la etiqueta hasta su superficie. Esta migración a la superficie se denomina también "comportamiento de penetración". Un mal comportamiento de penetración, es decir, la migración de una considerable cantidad de plastificante o de otros constituyentes de bajo peso molecular de la composición adhesiva, desde el dorso de la etiqueta provisto del adhesivo y a través de la misma hasta su superficie, puede originar problemas al imprimir las superficies de las etiquetas. La superficie de la etiqueta no podrá entonces volver a imprimirse sin errores. También debido al modo de elaboración de los compuestos oligoméricos de bajo peso molecular contenidos en las dispersiones de adhesivo sensible a la presión a base de polímeros adhesivos, puede originarse un mal comportamiento de penetración. El plastificante presente en el adhesivo puede causar además un rápido desteñido de los colores producidos en los papeles térmicos al aplicarles calor. Una reducción de la cantidad empleada o una renuncia al uso de plastificantes en los adhesivos acuosos de etiquetado convencionales tienen como consecuencia una mala despegabilidad, de tal forma que existe el peligro de que, al desprender la etiqueta, queden residuos de adhesivo o de etiqueta sobre el objeto etiquetado, principalmente porque al ir envejeciendo el pegue aumentan con frecuencia los niveles de adhesión.

En la EP 1036802 A1 se describe un proceso de fabricación de una dispersión polimérica acuosa para láminas despegables de adhesivo sensible a la presión. La selección de los monómeros y de la cantidad de comonómeros ha de ser tal, que se obtenga una temperatura de transición vítrea de los polimerizados de -60°C a 0°C. Para el uso como adhesivo sensible a la presión, las dispersiones poliméricas pueden modificarse, entre otros, con plastificantes, como aditivo.

Existe pues el objetivo de proporcionar una composición adhesiva basada preferentemente en agua como material portador para etiquetas de papel autoadhesivas despegables exentas de plastificante, y con buen comportamiento de penetración, tan bajo que, en caso de envejecimiento del pegado los niveles de adhesión no aumenten o sólo muy poco y, por tanto, con una buena despegabilidad.

Es objeto de la invención una composición adhesiva, conteniendo al menos un polímero, elaborable por polimerización de

(i) Un 80-95% en peso de acrilato 2-etilhexílico, relativo a la cantidad total de monómeros,

(ii) Un 5-20% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de "otros monómeros" etilénicamente insaturados y radicalmente copolimerizables, distintos de (i), de los que del 0,2 al 2% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, son comonómeros conteniendo grupos ácidos, principalmente ácido carbónico;

teniendo el polímero una temperatura de transición vítrea de menos de -61 °C y efectuándose la polimerización a temperaturas menores de 80°C.

Es objeto de la presente invención principalmente una composición acuosa adhesiva sensible a la presión, conteniendo al menos un polímero en emulsión disperso en agua, elaborable por polimerización en emulsión de

(i) Un 80-95% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de acrilato 2-etilhexílico,

(ii) Un 5-20% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de "otros monómeros" etilénicamente insaturados, radicalmente copolimerizables, de los que del 0,2 al 2% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, son comonómeros conteniendo ácido carbónico;

teniendo el polimerizado en emulsión una temperatura de transición vítrea de menos de -61 °C y efectuándose la polimerización en emulsión a temperaturas menores de 80°C.

Es también objeto de la presente invención una etiqueta, que sea autoadhesiva y despegable y esté recubierta, al menos parcialmente, por el adhesivo sensible a la presión conforme a la invención.

5 Es también objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de etiquetas de papel autoadhesivas, despegables y esencialmente exentas de plastificante. Para ello se obtiene un adhesivo sensible a la presión conforme a la invención esencialmente exento de plastificante y se recubre con él una etiqueta de papel, al menos parcialmente.

En adelante, se emplea ocasionalmente el calificativo de (met)acrilato y calificativos similares como forma abreviada para "acrilato o metacrilato".

10 La composición contiene al menos un polímero orgánico. Este polímero es adhesivo, es decir, es capaz de unir sustratos sin que los propios sustratos se vean apreciablemente alterados. La unión de los sustratos viene determinada por las fuerzas de adhesión (fuerzas de atracción entre el adhesivo y el sustrato) y de cohesión (interna del adhesivo). Los polímeros pueden obtenerse por polimerización radical de compuestos (monómeros) etilénicamente insaturados y radicalmente polimerizables. Se prefieren especialmente los polímeros en emulsión, es decir, los productos de reacción de la polimerización de los monómeros en dispersión acuosa.

15 El polímero está formado por del 80 al 95%, preferentemente del 82 al 93% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de acrilato 2-etilhexílico. El polímero contiene además un 5-20%, preferentemente del 7 al 18% en peso, relativo a la cantidad total de "otros monómeros" etilénicamente insaturados y radicalmente copolimerizables diferentes del acrilato 2-etilhexílico. De estos "otros monómeros": del 0,2 al 2%, preferentemente del 0,4 al 1,8% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, son comonomeros conteniendo algún ácido, principalmente  
20 carbónico. Los monómeros que no contienen ningún grupo ácido pertenecientes a los "otros monómeros" se seleccionan preferentemente de entre los (met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquílicos; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos conteniendo hasta 20 átomos de carbono; compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono; nitrilos etilénicamente insaturados; haluros de vinilo; éteres vinílicos de alcoholes conteniendo de 1 a 10 átomos de carbono; hidrocarburos alifáticos con de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces; o mezclas de estos  
25 monómeros.

Otros "otros monómeros" apropiados son, por ejemplo: los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un radical C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquílico, como el (met)acrilato metílico y los acrilatos n-butílico y etílico. Son también principalmente apropiadas las mezclas de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Son ésteres vinílicos de ácido carboxílico con de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, los laurato, estearato, propionato y acetato de vinilo y el éster vinílico del  
30 ácido versático. Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración: viniltolueno, a- y p-metilestiroil, a-butilestiroil, 4-n-butilestiroil, 4-n-decilestiroil y preferentemente estiroil. Ejemplos de nitrilos son los (met)acrilonitrilos. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo; preferentemente cloruro de vinilo y de vinilideno. Como éteres de vinilo han de mencionarse, por ejemplo, los éteres metílico e isobutílico de vinilo. Se prefieren los éteres de vinilo de alcoholes conteniendo de 1 a 4 átomos de  
35 carbono. Son hidrocarburos apropiados con de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos, por ejemplo: butadieno, isopreno y cloropreno. Otros "otros monómeros" son por ejemplo, también los monómeros conteniendo grupos hidroxílicos, principalmente (met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-hidroxialquílicos o (met)acrilamida. Como otros monómeros han de citarse adicionalmente: mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, (met)acrilato glicídico, (met)acrilatos de aminoalquilo como, por ejemplo, el (met)acrilato 2-aminoetílico. Los grupos alquílicos tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono. Como "otros monómeros" han de citarse también los monómeros  
40 reticulantes.

Como otros monómeros se prefieren los acrilatos y metacrilatos C<sub>1</sub>- a C<sub>10</sub>-alquílicos, principalmente los (met)acrilatos C<sub>1</sub>- a C<sub>8</sub>-alquílicos; compuestos vinilaromáticos, principalmente estiroil, e hidrocarburos con de 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos, principalmente butadieno, y las mezclas de estos monómeros.  
45 Se prefieren muy especialmente el metacrilato metílico y los, acrilatos metílico, etílico, n-butílico, n-hexílico u octílico; estiroil, butadieno, así como las mezclas de estos monómeros.

Junto a los otros monómeros no conteniendo ningún grupo ácido, el polímero contiene otros monómeros conteniendo grupos ácidos, por ejemplo, monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico. Se prefieren los grupos ácido carboxílico. Han de citarse por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, maleico o fumárico. Los grupos ácidos pueden hallarse en forma protonada o en forma de sus sales.  
50

El polímero está constituido principalmente por al menos un 5% en peso, de manera especialmente preferente al menos un 7% en peso de (met)acrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> alquílicos diferentes del acrilato 2-etilhexílico y al menos un 0,5% en peso de ácido acrílico.

55 El tipo y cantidad de monómeros o las relaciones entre los diferentes comonomeros son tales, que la temperatura de transición vítrea sea menor de -61 °C, por ejemplo, de -80 a -62°C. La temperatura de transición vítrea se puede determinar por métodos convencionales como la Calorimetría Diferencial de Barrido (véase por ejemplo, la ASTM 3418/82, la llamada " temperatura del punto medio ").

La fabricación de los polímeros se efectúa preferentemente como polímero en emulsión por polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión se lleva a cabo empleando emulgentes y/o coloides protectores o estabilizantes como sustancias de superficie límite activa. Como sustancias de superficie límite activa se emplean preferentemente exclusivamente emulgentes, cuyo peso molecular, a diferencia de los coloides protectores, se sitúa normalmente por debajo de 2000 g/mol. Preferentemente se utilizan emulgentes aniónicos y no-iónicos como sustancias de superficie límite activa. Son emulgentes habituales, por ejemplo, los alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquílico: de C<sub>8</sub>- a C<sub>36</sub>), mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquílico: de C<sub>4</sub>- a C<sub>9</sub>), así como las sales alcalinas y amónicas de alquilsulfatos (radical alquílico: de C<sub>8</sub>- a C<sub>12</sub>), de alcanoles etoxilados (grado de etoxilación: de 4 a 30, radical alquílico: de C<sub>12</sub>- a C<sub>18</sub>), de alquilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: de 3 a 50, radical alquílico: de C<sub>4</sub>- a C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquílico: de C<sub>12</sub>- a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquílico: de C<sub>9</sub>- a C<sub>18</sub>). Son productos comerciales apropiados como emulgentes, por ejemplo: Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, emulgente 825, emulgente 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulfor NPS 25.

En una forma de ejecución preferente de la invención, el polímero se elabora en emulsión en presencia de una mezcla de, al menos, un primer emulgente aniónico y al menos un segundo emulgente aniónico, siendo el primer emulgente un sulfonato alquilarílico y el segundo emulgente un sulfato etoxilado de alcohol graso. Los sulfonatos alquilarílicos son compuestos, con al menos un grupo alquílico (preferentemente uno), al menos un grupo arílico (preferentemente uno o dos) y al menos un grupo ácido sulfónico o grupo sulfonato (preferentemente uno o dos). El grupo alquílico tiene preferentemente de 8 a 20 átomos de carbono. El arilo es preferentemente un fenilo. La relación en peso del primer emulgente aniónico respecto del segundo puede valer por ejemplo, de 1:5 a 5:1. Son sulfonatos alquilarílicos apropiados, por ejemplo, los sulfonatos de alquilbenceno, pudiendo tener el grupo alquílico de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, sulfonato sódico de n-alquil (C<sub>10</sub>-13)-benceno. Son también sulfonatos alquilarílicos apropiados los disulfonatos de óxido de alquildifenilo, pudiendo presentar el grupo alquílico de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, disulfonato disódico de éter dodecildifenílico. Los sulfatos de alcohol graso etoxilados pueden tener, por ejemplo, de 8 a 20 átomos de carbono en la cadena alquílica grasa, por ejemplo, sulfato sódico de éter láurico o sulfato sódico de éter C<sub>12</sub>/14-alquillpoliglicólico.

La polimerización en emulsión puede iniciarse con iniciadores hidrosolubles. Son iniciadores hidrosolubles, por ejemplo, las sales de amonio y metálicas alcalinas del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de tert-butilo. Son también apropiados como iniciadores los así denominados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores red-ox se componen de al menos un agente reductor casi siempre inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente oxidante se trata, por ejemplo, de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente reductor se trata, por ejemplo, de sales metálicas alcalinas del ácido sulfuroso, como por ejemplo, sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales alcalinas del ácido disulfuroso como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, como el bisulfito de acetona o agentes reductores como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o el ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores red-ox pueden utilizarse empleándose conjuntamente compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varias etapas de valencia. Son sistemas iniciadores red-ox convencionales, por ejemplo, ácido ascórbico/ sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico, hidroperóxido de tert-butilo/disulfito sódico, hidroperóxido de tert-butilo/-ácido hidroximetanosulfínico sódico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente reductor, pueden ser también mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico. También pueden emplearse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En una forma de ejecución preferente de la invención se utilizan uno o varios iniciadores, siendo la cantidad total de iniciador inferior a 0,4 ppm (partes por cada cien monómeros; partes en peso por cada cien partes en peso de monómero), principalmente de, como máximo, 0,3 ppm, por ejemplo, de 0,1 o de 0,2 a 0,3 ppm.

En la polimerización pueden utilizarse reguladores del peso molecular, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, relativo a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Así puede reducirse la masa molar del polímero en emulsión. Son apropiados, por ejemplo, los compuestos con un grupo tiol como mercaptano de tert-butilo, éster etilacrílico del ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o mercaptano de tercdodecilo. En una forma de ejecución preferente no se utiliza ningún regulador del peso molecular.

El medio de polimerización puede componerse tan sólo de agua, como también de mezclas de agua y fluidos miscibles en ella como el metanol. Preferentemente se emplea sólo agua. La polimerización en emulsión puede efectuarse tanto como proceso por lotes como también en forma de proceso continuo, inclusive por etapas o gradientes. Se prefiere el proceso continuo, en el que se carga previamente una parte de la iniciación de la polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se copolimeriza y finalmente se conduce el resto de la iniciación de la polimerización, de manera continua, por etapas o superponiendo un gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. En la polimerización puede cargarse previamente también una semilla polimérica por ejemplo, para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, normalmente con un contenido en sólidos del 15 al 75%, preferentemente del 20 al 70% o del 40 al 70 % en peso. En una forma de ejecución, la dispersión o el adhesivo sensible a la presión contienen al menos un 60% en peso de polímero disperso. Para poder alcanzar contenidos en sólidos > 60 % en peso, se debería ajustar un tamaño de partícula bi- o multimodal, ya que de lo contrario la viscosidad se volvería demasiado alta y la dispersión dejaría de poder ser manipulable. La producción de una nueva generación de partículas puede llevarse a cabo, por ejemplo, añadiendo semilla antes o durante la polimerización en emulsión, añadiendo cantidades excedentes de emulgente o añadiendo miniemulsiones. Otra ventaja, que va acompañada de una baja viscosidad para un alto contenido en sólidos, es el comportamiento mejorado al recubrimiento con un alto contenido en sólidos. La producción de una o varias nuevas generaciones de partículas puede efectuarse en un momento cualquiera. Se atiende a la distribución del tamaño de partícula pretendida para una baja viscosidad.

Los polímeros a utilizar conforme a la invención se emplean preferentemente en forma de dispersión acuosa. El tamaño medio de partícula de las partículas poliméricas dispersas en la dispersión acuosa alcanza preferentemente de 100 a 500 nm. La distribución del tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de una distribución monomodal del tamaño de partícula, el tamaño medio de las partículas poliméricas dispersas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 500 nm. En el caso de una distribución bi- o multimodal del tamaño de partícula, el tamaño de partícula puede valer también hasta 1000 nm. Bajo tamaño medio de partícula se entiende aquí el valor de  $d_{50}$  de la distribución del tamaño de partícula, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor de  $d_{50}$ . La distribución del tamaño de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrifuga analítica (W. Mächtle, Química macromolecular 185 (1984), páginas 1025 - 1039).

El disolvente o dispersante de la composición adhesiva puede componerse tanto sólo de agua, como también de mezclas de agua y fluidos hidromiscibles como metanol o etanol. Preferentemente se emplea sólo agua. El valor del pH de la dispersión polimérica o de la composición adhesiva se ajusta preferentemente a pH mayor de 4,5, principalmente a un valor del pH entre 5 y 9,5.

Las composiciones adhesivas pueden componerse sólo del disolvente y el polímero. La composición adhesiva puede contener con todo también incluso otros aditivos, por ejemplo, materiales de relleno, colorantes, tensoactivos, espesantes (preferentemente espesantes asociativos), desespumantes, pigmentos, reticulantes o taquificantes (resina pegajosa). Para un mejor mojado de las superficies, los adhesivos pueden contener auxiliares humectantes, por ejemplo: etoxilatos de alcohol graso, de alquifenol o de nonilfenol, polioxietilenos, polioxipropilenos o sulfonatos sódicos de dodecilo. La cantidad de aditivos alcanza en general de 0,05 a 5 partes en peso, principalmente de 0,1 a 3 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero (sólido).

En una forma de ejecución, la composición adhesiva está esencialmente libre de plastificantes. Los plastificantes son aditivos, que reducen la fuerza de adhesión. Esencialmente libre de plastificantes significa, que las composiciones inferiores al 1% en peso, preferentemente inferiores al 0,5% en peso, relativo a la composición total de plastificantes, no contienen de manera especialmente preferente ningún plastificante. En una forma de ejecución, la composición adhesiva conforme a la invención se trata de una dispersión acuosa de un polímero, constituido por

- (i) un 80-95% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, acrilato 2-etilhexílico,
- (ii) un 3-18% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de (met)acrilato C1- a C10-alquílico y
- (iii) del 0,2 al 2% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de monómeros seleccionados de entre ácido acrílico y ácido metacrílico;

teniendo el polímero una temperatura de transición vítrea de menos de  $-61^{\circ}\text{C}$  y realizándose la polimerización como polimerización en emulsión a temperaturas menores de  $80^{\circ}\text{C}$ .

La composición adhesiva conforme a la invención es preferentemente un adhesivo sensible a la presión. Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico, cuya película desprendida, a temperatura ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) en estado seco, permanece permanentemente pegajosa y adherente. La adhesión a los sustratos se efectúa inmediatamente por ligera presión de contacto.

La composición adhesiva conforme a la invención puede emplearse para la fabricación de artículos autoadhesivos. Estos artículos están recubiertos, por lo menos parcialmente, con el adhesivo sensible a la presión. Los artículos autoadhesivos pueden preferentemente despegarse después de pegarlos. En el caso de los artículos autoadhesivos puede tratarse, por ejemplo, de láminas, bandas o etiquetas. Son materiales portadores apropiados, por ejemplo: el papel, las láminas de plástico y las metálicas. En el caso de las bandas autoadhesivas conformes a la invención puede tratarse de bandas recubiertas por un lado o por ambas de las anteriores sustancias. En el caso de las etiquetas autoadhesivas conformes a la invención puede tratarse de etiquetas de papel o de una lámina termoplástica. Como lámina termoplástica entran en consideración, por ejemplo, las láminas de poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno), copolímeros poliolefínicos, láminas de poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno) o poliacetato. Las superficies de las láminas poliméricas termoplásticas son preferentemente tratada por efecto corona. Las etiquetas están recubiertas por un lado con adhesivo. Los sustratos preferentes para los artículos

autoadhesivos son el papel y las láminas poliméricas. Los artículos autoadhesivos preferentes son las etiquetas de papel.

5 Los artículos están recubiertos por al menos una superficie, al menos parcialmente, con una composición adhesiva conforme a la invención. El adhesivo puede aplicarse sobre los artículos por métodos habituales como el raspado o untado. La cantidad aplicada vale preferentemente de 0,1 a 20 g, de manera especialmente preferente de 2 a 15 g de sólido por cada m<sup>2</sup>. Tras la aplicación sigue normalmente un paso de secado para la extracción del agua o de los disolventes.

10 En el caso de los sustratos, sobre los que pueden aplicarse favorablemente los artículos autoadhesivos, puede tratarse, por ejemplo, de metal, madera, vidrio, papel o plástico. Los artículos autoadhesivos son apropiados principalmente para pegarlos en superficies de paquetes, cartones, envases de plástico, libros, ventanas, carrocerías de vehículos o piezas de la carrocería. Los artículos autoadhesivos de las formas de ejecución preferentes pueden quitarse de nuevo manualmente de los objetos, sin que quede un residuo de adhesivo sobre el objeto. La adhesión a los objetos es buena, aunque las láminas, bandas y etiquetas se pueden despegar fácilmente. La buena despegabilidad se da también incluso tras tiempos mayores. Las etiquetas de papel tienen un buen comportamiento de penetración y una buena imprimibilidad.

15 Una forma de ejecución de la invención es una etiqueta de papel, que presenta una primera superficie y una segunda superficie, siendo la primera superficie autoadhesiva y estando recubierta, por lo menos parcialmente, con una composición adhesiva sensible a la presión conforme a la invención y estando la segunda superficie impresa o la segunda superficie o la etiqueta, al menos parcialmente, coloreada. La coloración puede producirse, por ejemplo, por un recubrimiento de color con pigmentos o colorantes, por impresión a color o, en papeles térmicos, por efecto del calor.

Otra forma de ejecución de la invención hace referencia al empleo de un adhesivo sensible a la presión conforme a la invención para la fabricación de etiquetas autoadhesivas y despegables de papel, esencialmente exentas de plastificante.

25 La invención hace también referencia a un proceso de fabricación de etiquetas de papel autoadhesivas, despegables y esencialmente exentas de plastificante, facilitándose un adhesivo sensible a la presión conforme a la invención esencialmente exento de plastificante y recubriéndose una etiqueta de papel por lo menos parcialmente con el adhesivo sensible a la presión.

### Ejemplos

30 Se emplearon los siguientes materiales:

|                   |   |
|-------------------|---|
| Disponil® LDBS 20 | sulfonato sódico de dodecibenceno, al 20% en agua |
| Disponil® FES 27  | sulfato sódico de éter láurico, al 27% en agua    |
| Disponil® FES 77  | sulfato sódico de éter láurico, al 33% en agua    |
| DOWFAX® 2A1       | disulfonato disódico de éter dodecildifenílico    |

Fabricación de las dispersiones poliméricas

Se elabora una dispersión polimérica acuosa por polimerización radical de los siguientes constituyentes en agua:

Precarga: 97,19 g de agua totalmente desalada

1,45 g de semilla de poliestireno

35 3,6 g de de la corriente 2

Corriente 1: 340 g de agua totalmente desalada

15 g de Disponil® LDBS 20

10,7 g de Disponil® FES 27

6 g de ácido acrílico

40 54 g de acrilato n-butílico

540 g de acrilato 2-etilhexílico

El Disponil® LDBS 20 puede también sustituirse total o parcialmente por DOWFAX® 2A1. El Disponil® FES 27 puede también sustituirse total o parcialmente por Disponil® FES 77.

## ES 2 378 506 T3

Corriente 2: 18 g de disolución de peroxodisulfato sódico, al 7% en agua

Las corrientes 1 y 2 se añaden uniformemente durante 3h a 75°C. Entonces se postpolimeriza aún por 30 min. El contenido en sólidos de la dispersión polimérica obtenida alcanza el 56%.

5 Las otras dispersiones 2 a 6 se elaboran de manera análoga, con las composiciones y parámetros indicados en la siguiente Tabla.

| ejemplo  | monómeros <sup>1)</sup> | temperatura de polimerización [°C] | Tg [°C] |
|--|-------------------------|------------------------------------|---------|
| 1  | 90 EHA; 9 BA; 1 AS      | 75                                 | -67     |
| 2  | 85 EHA; 14 BA; 1 AS     | 75                                 | -63     |
| 3 2), 3)   | 0 EHA; 99 BA; 1 AS      | 85                                 | -48     |
| 4 2)   | 69,6 EHA; 29 BA; 1 AS   | 90                                 | -55     |
| 5 2 <sup>1)</sup>  | 90 EHA; 9 BA; 1 AS      | 90                                 | -67     |
| 64 <sup>1)</sup>   | 90 EHA; 9 BA; 1 AS      | 75                                 | -67     |
| 1) composición monomérica en partes en peso de acrilato 2-etilhexílico (EHA), acrilato n- butílico (BA) y ácido acrílico (AS)<br>2) ejemplo comparativo<br>3) contiene un 20% en peso de adipato diisononílico (plastificante) y como único emulgente 1 ppm de Disponil® LDBS 20<br>4) contiene como único emulgente 1 ppm de Disponil® FES 77 (sulfato sódico de éter C12/14-alquilpoliglicólico) |                         |                                    |         |

### Ensayos Técnicos De Aplicación

10 Para el análisis de las composiciones de los ejemplos, se recubrió un papel de etiquetas convencional con un gramaje de 75 g/m<sup>2</sup> con 17 g/m<sup>2</sup> de contenido en sólidos de las composiciones de los ejemplos en el proceso de transferencia sobre un papel de silicona. Las etiquetas así obtenidas se pegaron sobre las superficies a analizar y se envejecieron las adhesiones durante 1 semana a 60°C.

15 La reextraibilidad (resistencia al pelado) se examina como sigue. La resistencia al pelado es la fuerza que opone un adhesivo, aplicado sobre un material portador, a una velocidad de despegado definida, al despegue del sustrato. Para la investigación de la resistencia al pelado se cortaron bandas de ensayo en la dirección de recubrimiento de un ancho de 25 mm. El papel separador se retira de las bandas de ensayo, se depositan las bandas de ensayo, con ayuda de un rodillo oclutador recubierto de goma, sin formar bolsas manualmente sin presión adicional sobre el sustrato de prueba y finalmente se enrollan. El ensayo se efectúa a temperatura normal (23°C, 50% de humedad rel. del aire) en una máquina de ensayo de tracción. En ese caso, se retira la banda de ensayo desde el extremo inferior hacia el centro y se golpea hacia arriba en un ángulo de 180°. El extremo ahora libre del sustrato de ensayo se fija en la máquina de ensayo de tracción y la banda de ensayo se extrae en un ángulo de 180° con una velocidad de la máquina de 300 mm/min. Después de cada medición se renueva el sustrato de ensayo. Se efectúan al menos 3 mediciones individuales. La indicación de los resultados del ensayo se realiza en N/mm de ancho. Se calcularon visualmente los residuos sobre la superficie de ensayo.

25 Para la evaluación del comportamiento de penetración del adhesivo a través del papel de etiqueta, se envejeció la etiqueta durante 1 semana a 50°C. Posteriormente se comprobó visualmente, si en la superficie del papel de la etiqueta situada enfrente de la superficie recubierta hay alteraciones visibles, que parezcan como manchas de grasa.

Los resultados se resumen en las siguientes Tablas.

| ejemplo | traspaso | resistencia al pelado sobre acero inoxidable | resistencia al pelado sobre policarbonato |
|---------|----------|--|---|
| 1       | ninguno  | 4,6  | 5,9                                       |
| 2       | ninguno  | 5,1  | 8,1                                       |

ES 2 378 506 T3

|                        |                    |     |     |
|------------------------|--------------------|-----|-----|
| 3 1)                   | claramente visible | 6,1 | 18  |
| 4 1)                   | visible            | 7,9 | 5,2 |
| 5 1)                   | visible            | 3,4 | 4,9 |
| 6                      | ninguno            | 5,2 | 1,7 |
| 1) ejemplo comparativo |                    |     |     |

| <b>ejemplo</b>         | <b>residuos tras el desprendimiento sobre acero inoxidable</b> | <b>residuos tras el desprendimiento sobre policarbonato</b> |
|------------------------|--|---|
| 1                      | ninguno  | ninguno   |
| 2                      | ninguno  | ninguno   |
| 3 1)                   | ninguno  | claramente visible  |
| 4 1)                   | ligero   | ninguno   |
| 5 1)                   | ninguno  | ninguno   |
| 6                      | claramente visible   | ninguno   |
| 1) ejemplo comparativo |  |   |

5 Las composiciones conformes a la invención 1,2 y 6 se caracterizan frente a las composiciones comparativas3-5, por un comportamiento de penetración significativamente mejorado. Seleccionando especialmente la combinación de emulgentes de los ejemplos 1 y 2 puede lograrse adicionalmente un comportamiento de residuo especialmente bueno.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición adhesiva, conteniendo al menos un polímero, elaborable por polimerización de
- (i) un 80-95% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de acrilato 2-etilhexílico,
- 5 (ii) un 5-20% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros etilénicamente insaturados, radicalmente copolimerizables, diferentes de (i), de los que del 0,2 al 2% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, son comonómeros conteniendo grupos ácidos;
- teniendo el polímero una temperatura de transición vítrea de menos de -61 °C y efectuándose la polimerización a temperaturas menores de 80°C.
2. Composición adhesiva acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** se trata de una composición adhesiva sensible a la presión en forma de una dispersión acuosa del polímero, y el polímero es un polímero en emulsión adhesivo preparable por polimerización en emulsión.
- 10 3. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada porque** los demás monómeros se seleccionan de entre acrilatos alquílicos C1 a C20, metacrilatos alquílicos C1 a C20, ésteres vinílicos de hasta 20 átomos de carbono conteniendo ácidos carboxílicos, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de 1 a 10 átomos de carbono conteniendo alcoholes, alifáticos hidrocarburos con de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico o mezclas de estos monómeros.
- 15 4. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada porque** el polímero en emulsión se prepara a partir de
- 20 (i) 80-95% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, acrilato 2-etilhexílico, y
- (ii) 5-20% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros, seleccionados de entre acrilatos alquílicos C1 a C10 y metacrilatos alquílicos C1 a C10, ácido acrílico, y ácido metacrílico,
- de los que del 0,2 al 2% en peso, relativo a la cantidad total de monómeros, son ácido acrílico o metacrílico.
- 25 5. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada porque** el polímero en emulsión se elabora en presencia de una mezcla de al menos un primer emulgente aniónico y al menos un segundo emulgente aniónico, siendo el primer emulgente un sulfonato alquilarílico y el segundo emulgente un sulfonato etoxilado de alcohol graso.
6. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada porque** el contenido en sólidos es del 40 al 70% en peso.
- 30 7. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada por** no contener esencialmente ningún plastificante.
8. Composición adhesiva acorde a una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizada porque** en la polimerización se utilizan uno o varios iniciadores, siendo la cantidad total de iniciador inferior a 0,4 partes en peso por cada cien partes en peso de monómero.
- 35 9. Etiqueta autoadhesiva y despegable y recubierto al menos parcialmente con un adhesivo sensible a la presión acorde a una de las anteriores reivindicaciones.
10. Etiqueta acorde a la anterior reivindicación, **caracterizada porque** el material portador se selecciona entre papel, láminas de plástico y láminas metálicas.
- 40 11. Etiqueta acorde a una de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizada porque** se trata de una etiqueta de papel, que una primera superficie y una segunda superficie presenta, siendo la primera superficie autoadhesiva y estando recubierta, por lo menos parcialmente, con un adhesivo sensible a la presión acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 es y estando la segunda superficie impresa o la segunda superficie o la etiqueta al menos parcialmente coloreada.
- 45 12. Empleo de un adhesivo sensible a la presión acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de etiquetas autoadhesivas y despegables de papel esencialmente exentas de plastificante.
13. Proceso de fabricación de etiquetas de papel autoadhesivas, despegables esencialmente exentas de plastificante, proporcionándose un adhesivo sensible a la presión esencialmente exento de plastificante acorde a una de las reivindicaciones 1 a 8 recubriéndose una etiqueta de papel, por lo menos parcialmente, con el adhesivo sensible a la presión.