

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 234**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 133/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10771109 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2496655**

54 Título: **Polímero adhesivo constituido por acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo y monómero ácido**

30 Prioridad:

05.11.2009 US 258234 P

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

10.12.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;
AUCHTER, GERHARD y
BEYERS, CORNELIS, PETRUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 433 234 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).

DESCRIPCION

Polímero adhesivo constituido por acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo y monómero ácido

5 La invención se refiere a un polímero adhesivo formado por (i) un 50-95 % en peso de acrilato de n-butilo, (ii) un 1-20 % en peso de acrilato de etilo, (iii) un 1-20 % en peso de acetato de vinilo, (iv) un 0,1-5 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, o de un anhídrido de ácido con insaturación etilénica, y (v) un 0 a un 30 % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica diferentes a los monómeros (i) a (iv). La invención se refiere también a una dispersión adhesiva que contiene el polímero, así como a artículos autoadhesivos obtenidos con la misma, en especial etiquetas autoadhesivas.

10 En el caso de adhesivos se desea tanto una buena adherencia (adhesión) con el sustrato, como también una resistencia interna suficiente en la capa de pegamento (cohesión). En el caso de adhesión y cohesión se trata de propiedades técnicas de aplicación opuestas. En general, las medidas que ocasionan una mejora de la adhesión conducen simultáneamente a una merma de la cohesión, y viceversa.

15 Desde hace tiempo son conocidos adhesivos a base de dispersiones acuosas de polímero que son obtenibles mediante polimerización en emulsión. En este caso se trata en especial de poliacrilatos. En este caso se trata generalmente de copolímeros en los cuales al menos uno de los monómeros es un acrilato, que forma polímeros con temperatura de transición vítrea relativamente reducida, a modo de ejemplo acrilato de n-butilo. Los copolímeros de acrilato conocidos a base de acrilato de n-butilo tienen ciertamente propiedades adhesivas suficientes a temperatura ambiente para la obtención de etiquetas autoadhesivas. No obstante, debido a la dependencia con la temperatura de la adherencia superficial, la adherencia con la superficie desciende claramente a temperaturas más bajas. Por lo tanto, son deseables polímeros adhesivos que presenten aún una buena adherencia superficial, en especial frente a superficies hidrófobas, como por ejemplo polietileno, también a temperaturas claramente por debajo de temperatura ambiente.

25 En la WO 2006/082209 se describen polímeros adhesivos en los cuales acrilato de butilo es un monómero principal, y se excluye acetato de vinilo. En la EP 625557 A1 se describen adhesivos en dispersión. El ejemplo D muestra que una copolimerización con acetato de vinilo conduce a propiedades adhesivas reducidas. En la EP 952199 se describen adhesivos que están constituidos, entre otros, por acrilato de butilo, copolimerizado con acrilato de etilo (ejemplos 7 y 11). En la WO 00/36039 se describen adhesivos para etiquetas. Los ejemplos comparativos 1-4 se obtienen, entre otros, a partir de acrilato de butilo y acetato de vinilo. Los copolímeros constituidos por acrilato de butilo y acetato de vinilo son conocidos también por la DE 2008011 (tabla 1). En la US 4316830 se describen dispersiones adhesivas. Los polímeros adhesivos pueden estar formados, por ejemplo, por acrilato de n-butilo, acetato de vinilo y ácido acrílico (ejemplo 4), o bien por acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y ácido acrílico (ejemplo 5).

Era tarea de la presente invención poner a disposición un adhesivo, en especial para el empleo para la obtención de etiquetas con adherencia superficial a bajas temperaturas mejorada frente a superficies apolares.

35 Por consiguiente se encontraron los polímeros adhesivos explicados más detalladamente a continuación, y los artículos autoadhesivos obtenibles a través de su empleo. Un adhesivo es un pegamento viscoelástico, cuya película redondeada a temperatura ambiente (20°C) es permanentemente pegajosa y adherente en estado seco. La adherencia a sustratos se efectúa inmediatamente mediante ligera presión. Es objeto de la invención un polímero adhesivo formado por

- 40 (i) un 50-95 % en peso de acrilato de n-butilo,
 (ii) un 1-20 % en peso de acrilato de etilo,
 (iii) un 1-20 % en peso de acetato de vinilo,
 (iv) un 0,1-5 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, o de un anhídrido de ácido con insaturación etilénica, y
 45 (v) un 0 a un 30 % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica diferentes a los monómeros (i) a (iv).

Los datos de % en peso se refieren respectivamente a la suma de todos los monómeros empleados en la polimerización.

50 El monómero principal es acrilato de n-butilo, que se emplea en una cantidad de un 50-95 % en peso, preferentemente de un 60-90 % en peso, o de un 70-90 % en peso. Se emplea acrilato de etilo en una cantidad de

un 1-20 % en peso, preferentemente de un 2-10 % en peso. La proporción cuantitativa ponderal de acrilato de n-butilo respecto a acrilato de etilo es preferentemente de 2 : 1 a 30 : 1, en especial de 5 : 1 a 20 : 1. Se emplea acetato de vinilo en una cantidad de un 1-20 % en peso, preferentemente de un 2-10 % en peso. La proporción cuantitativa ponderal de acrilato de n-butilo respecto a acetato de vinilo es preferentemente de 2 : 1 a 30 : 1, en especial de 5 : 1 a 20 : 1.

Se emplean ácidos con insaturación etilénica o anhídridos de ácido con insaturación etilénica (monómeros ácidos) en una cantidad de un 0,1-5 % en peso, preferentemente de un 0,2-3 % en peso. A modo de ejemplo son apropiados monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Son preferentes grupos ácido carboxílico. Por ejemplo cítense ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los grupos ácidos se pueden presentar en forma de sus sales. Son especialmente preferentes ácido acrílico y ácido metacrílico.

El polímero adhesivo puede estar constituido por otros monómeros. Los demás monómeros (v), diferentes a los monómeros (i) a (iv), son compuestos copolimerizables, con insaturación etilénica. Estos se pueden emplear en cantidades de un 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 1 a un 20 % en peso. Los demás monómeros (v) son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono distintos de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono distintos de acetato de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, y uno o dos dobles enlaces, monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, (met)acrilamida o mezclas de estos monómeros. Como monómeros adicionales cítense además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilatos de aminoalquilo, como por ejemplo (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los grupos alquilo presentan preferentemente 1 a 20 átomos de carbono. Los (met)acrilatos de alquilo presentan 1 a 20 átomos de carbono en los grupos alquilo. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono presentan 1 a 10 átomos de carbono en los grupos hidroxialquilo. Como monómeros adicionales cítense también monómeros reticulantes.

Los monómeros apropiados son, por ejemplo, (met)acrilatos con un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo. En especial también son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y versatato de vinilo. Como compuestos aromáticos vinílicos entran en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica substituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como ésteres vinílicos se deben citar, por ejemplo, éter vinilmetílico o éter vinilisobutílico. Son preferentes éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de carbono. Hidrocarburos apropiados con 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos son, por ejemplo, butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros (v) adicionales son preferentes acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en especial acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono y compuestos aromáticos vinílicos, en especial estireno y sus mezclas, así como (met)acrilatos de hidroxialquilo con 2 a 10 átomos de carbono. Son muy especialmente preferentes acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno y acrilato de hidroxipropilo, así como mezclas de estos monómeros.

Los demás monómeros se emplean en general en cantidades subordinadas, su fracción se sitúa preferentemente por debajo de un 20 % en peso, en especial por debajo de un 10 % en peso en total.

En una forma de ejecución, el polímero adhesivo está formado por

(i) un 70-90 % en peso de acrilato de n-butilo,

(ii) un 2-10 % en peso de acrilato de etilo,

(iii) un 2-10 % en peso de acetato de vinilo,

(iv) un 0,2-3 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, o de un anhídrido de ácido con insaturación etilénica, y

(v) un 1 a un 20 % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica diferentes a los monómeros (i) a (iv).

En una forma de ejecución, el polímero adhesivo está formado por

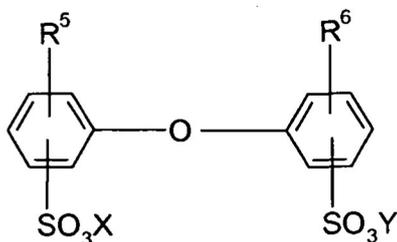
- (i) un 70-90 % en peso de acrilato de n-butilo,
- (ii) un 2-10 % en peso de acrilato de etilo,
- (iii) un 2-10 % en peso de acetato de vinilo,
- 5 (iv) un 0,2-3 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, seleccionado entre ácido acrílico y ácido metacrílico, y
- (v) estireno y acrilato de hidroxipropilo en una cantidad de un 1 a un 20 % en peso.

10 Los polímeros adhesivos según la invención son obtenibles mediante polimerización a través de radicales de compuestos con insaturación etilénica (monómeros). La obtención de los polímeros se efectúa preferentemente mediante polimerización en emulsión, por lo tanto se trata preferentemente de polímeros en emulsión. Por consiguiente, son objeto de la invención también dispersiones adhesivas que contienen un polímero adhesivo dispersado en agua, obtenido mediante polimerización en emulsión, según la invención.

15 En el caso de la polimerización en emulsión se polimerizan compuestos con insaturación etilénica (monómeros) en agua, empleándose emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección, o bien estabilizadores, como compuestos tensioactivos para la estabilización de las gotitas de monómero, y de las partículas de polímero formadas más tarde a partir de los monómeros. Las sustancias tensioactivas se emplean habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente 0,2 a 5 partes en peso, referido a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar.

20 Se encuentra una descripción detallada de coloides de protección apropiados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes entran en consideración emulsionantes tanto aniónicos, catiónicos, como también no iónicos. Como sustancias tensioactivas se emplean preferentemente emulsionantes cuyo peso molecular se sitúa habitualmente por debajo de 2000 g/mol, a diferencia de los coloides de protección. Naturalmente, en el caso de empleo de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes aislados deben ser compatibles entre sí, lo que se puede verificar por medio de algunos ensayos previos en caso de duda. Preferentemente se emplean emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Emulsionantes acompañantes de uso común son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 8 a 36 átomos de carbono), mono-, di- y trialquilfenoles (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), sales metálicas alcalinas de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, así como sales alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de alcanoles etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 18 átomos de carbono).

Otros emulsionantes apropiados son compuestos de la fórmula general



35 donde R^5 y R^6 significan hidrógeno o alquilo con 1 a 14 átomos de carbono y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones metálicos alcalinos y/o amónicos. R^5 y R^6 significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, y en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo ambos R^5 y R^6 simultáneamente hidrógeno. Preferentemente, X e Y son sodio, potasio o amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos en los que X e Y es sodio, R^5 es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^6 es hidrógeno o R^5 . Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90 % en peso de producto monoalquilado. Productos comerciales de emulsionantes apropiados son, por ejemplo, Dowfax® A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanyl® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 40 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. Para la presente invención son preferentes 45

emulsionantes iónicos o coloides de protección. De modo especialmente preferente se trata de emulsionantes iónicos, en especial sales y ácidos, como ácido carboxílico, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. En especial se pueden emplear también mezclas de emulsionantes iónicos y no iónicos.

5 La polimerización en emulsión se puede iniciar con iniciadores hidrosolubles. Iniciadores hidrosolubles son, por ejemplo, sales amónicas y metálicas alcalinas de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Como iniciador también son apropiados los denominados sistemas de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores red-ox están constituidos por al menos un agente reductor, en la mayor parte de los casos inorgánico, y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente oxidante se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya citados
10 anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes reductores se trata, por ejemplo, de sales metálicas alcalinas de ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales alcalinas de ácido disulfuroso, como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, como bisulfito de acetona, o agentes reductores, como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores red-ox se pueden emplear bajo aplicación concomitante de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico se puede presentar en varios grados de valencia. Los sistemas
15 iniciadores red-ox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito sódico, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de sodio. Los componentes aislados, por ejemplo los componentes reductores, pueden ser también mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico.

20 Los citados iniciadores se emplean en forma de sus disoluciones acuosas en la mayor parte de los casos, determinándose la concentración inferior mediante la cantidad de agua defendible en la dispersión, y la concentración superior mediante la solubilidad del respectivo compuesto en agua. La concentración de iniciadores asciende en general a un 0,1 hasta un 30 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 1,0 a un 10 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar. También se pueden
25 emplear varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización se pueden emplear reguladores del peso molecular, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, referido a 100 partes en peso de monómeros a polimerizar. De este modo se puede reducir el peso molecular del polímero en emulsión mediante una reacción de ruptura de cadenas. En este caso, los reguladores se unen al polímero, en general al extremo de la cadena. La cantidad de regulador asciende en especial a 0,05 hasta 4
30 partes en peso, de modo especialmente preferente 0,05 a 0,8 partes en peso, y de modo muy especialmente preferente 0,1 a 0,6 partes en peso, referido a 100 partes en peso de monómeros a polimerizar. Reguladores apropiados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol, como terc-butilmercaptano, tioglicolato etilacrílico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecilmercaptano. En el caso de los reguladores se trata generalmente de compuestos de bajo peso molecular con un peso molecular menor que 2000, en especial menor
35 que 1000 g/mol.

La polimerización en emulsión se efectúa generalmente a 30 hasta 130°C, preferentemente a 50 hasta 90°C. El medio de polimerización puede estar constituido tanto sólo por agua, como también por mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, como metanol. Preferentemente se emplea sólo agua. La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo tanto como proceso discontinuo, como también en forma de un procedimiento de alimentación,
40 incluyendo régimen de etapas o gradiente. Es preferente el procedimiento de alimentación, en el que se dispone una parte de la carga de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se inicia la polimerización, y a continuación se alimenta a la zona de polimerización el resto de la carga de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, continuamente, por etapas, o bajo superposición de un gradiente de concentración,
45 bajo mantenimiento de la polimerización. En el caso de la polimerización se puede disponer también, por ejemplo, una semilla de polimerización para el mejor ajuste del tamaño de partícula.

El modo de adición del iniciador al depósito de reacción en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa es conocido por el especialista medio. Se puede disponer tanto por completo en el depósito de polimerización, como también emplear continua o gradualmente según medida de su consumo en el transcurso de la polimerización en
50 emulsión acuosa a través de radicales. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, como también de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y se alimenta el resto a la zona de polimerización según medida de consumo. Para la eliminación de monómeros residuales se añade habitualmente iniciador, también una vez concluida la verdadera polimerización en emulsión, es decir, tras una conversión de monómeros de al menos un 95 %. Los componentes aislados se pueden añadir al reactor desde
55 arriba, lateralmente o desde abajo a través del fondo del reactor, en el caso de procedimiento de alimentación.

En el caso de polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, por regla general con contenidos en producto sólido de un 15 a un 75 % en peso, preferentemente de un 40 a un 75 % en peso. Para un rendimiento espacio/tiempo elevado del reactor son preferentes dispersiones con un contenido en producto sólido lo más elevado posible. Para poder alcanzar contenidos en producto sólido > 60 % en peso, se ajustará un tamaño de

partícula bi- o polimodal, ya que, en caso contrario, la viscosidad será demasiado elevada, y la dispersión ya no es manejable. La generación de una nueva generación de partículas se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante adición de semilla (EP 81083), mediante adición de cantidades de emulsionante excedentes, o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja que acompaña a la baja viscosidad con contenido en producto sólido elevado es el comportamiento de revestimiento mejorado con contenidos en producto sólido elevados. La formación de una nueva generación/nuevas generaciones se puede efectuar en cualquier momento. Se ajusta a la distribución de tamaños de partícula perseguida para una viscosidad reducida.

El polímero obtenido de este modo se emplea preferentemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaños de las partículas en dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de distribución de tamaños de partícula monomodal, el tamaño medio de partícula de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor que 400 nm, en especial menor que 200 nm. El tamaño medio de partícula se sitúa de modo especialmente preferente entre 140 y 200 nm. En este caso se entiende por tamaño medio de partícula el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partícula, es decir, un 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partícula se puede determinar de modo conocido con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025-1039). En el caso de distribución bi- o multimodal, el tamaño de partícula puede ascender a 1000 nm. El valor de pH de la dispersión de polímeros se ajusta preferentemente a pH mayor que 4,5, en especial a un valor de pH entre 5 y 8. La temperatura de transición vítrea del polímero adhesivo es preferentemente menor que 0°C, de modo especialmente preferente -60 a -10°C, y de modo muy especialmente preferente -60 a -20°C. La temperatura de transición vítrea se puede determinar según métodos habituales, como termoanálisis diferencial o Differential Scanning Calorimetric (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la denominada "midpoint temperature").

Un adhesivo según la invención contiene los polímeros adhesivos preferentemente en forma de dispersión acuosa de polímeros, como se obtuvo o es obtenible mediante la polimerización en emulsión. Los adhesivos pueden estar constituidos únicamente por los polímeros, o bien la dispersión acuosa de polímeros. No obstante, el adhesivo puede contener también otros aditivos, por ejemplo cargas, colorantes, agentes eluyentes, espesantes, preferentemente espesantes asociativos, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes o colas (resinas adhesivas). Las colas son conocidas, por ejemplo, por Adhesive Age, Julio 1987, páginas 19-23, o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), páginas 588-592. Para una mejor humectación de superficies, los adhesivos pueden contener en especial agentes auxiliares de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alquifoleno, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/propilenos o dodecilsulfonatos sódicos. La cantidad de aditivos asciende en general a 0,05 hasta 5 partes en peso, en especial 0,1 a 3 partes en peso respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido).

Las colas son, por ejemplo, resinas naturales, como resina de colofonia, y sus derivados producidos mediante desproporcionado o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenado. Estos se pueden presentar en su forma salina (por ejemplo con contraiones (cationes) mono- o polivalentes, o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se emplean para la esterificación pueden ser mono- o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotiol, pentaeritritol. Por lo demás, también se emplean resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas politerpénicas, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, viniltolueno. Como colas también se emplean en medida creciente poliácridatos, que presentan un peso molecular reducido. Estos poliácridatos tienen preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 30 000. Los poliácridatos están constituidos preferentemente por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en al menos un 60, en especial en al menos un 80 % en peso. Colas preferentes son resinas de colofonia naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia están constituidas por ácido abiético o derivados de ácido abiético en su parte predominante. Las colas se pueden añadir de modo sencillo a la dispersión de polímeros. En este caso, las propias colas se presentan preferentemente en forma de una dispersión acuosa. La cantidad ponderal de colas asciende preferentemente a 5 hasta 100 partes en peso, de modo especialmente preferente 10 a 50 partes en peso, referido a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

El polímero adhesivo según la invención, o bien la dispersión de adhesivo según la invención, se puede emplear para la obtención de artículos autoadhesivos. Los artículos están revestidos al menos parcialmente con el adhesivo. Preferentemente, los artículos autoadhesivos se pueden retirar de nuevo tras el pegado. En el caso de artículos autoadhesivos se puede tratar, por ejemplo, de láminas, bandas o etiquetas. Los materiales soporte apropiados son, por ejemplo, papel, láminas de material sintético y láminas metálicas. En el caso de bandas autoadhesivas según la invención se puede tratar de bandas revestidas por uno o ambos lados, constituidas por las anteriores sustancias. Son especialmente preferentes etiquetas autoadhesivas. En el caso de etiquetas autoadhesivas según la invención se puede tratar de etiquetas de papel o una lámina termoplástica. Como lámina termoplástica entran en consideración, por ejemplo, láminas de poliolefinas (por ejemplo polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefina, láminas de poliésteres (por ejemplo tereftalato de polietileno), o poliacetato. Las superficies de láminas de polímero termoplásticas presentan preferentemente tratamiento corona. Las etiquetas están revestidas por un

lado con pegamento. Substratos preferentes para los artículos autoadhesivos son papel y láminas de polímero. Artículos autoadhesivos especialmente preferentes son etiquetas de papel.

5 Los artículos autoadhesivos están revestidos al menos parcialmente con un adhesivo según la invención en al menos una superficie. El pegamento se puede aplicar sobre los artículos según métodos habituales, como aplicación con rodillo, aplicación con rasqueta o extensión. La cantidad de aplicación asciende preferentemente a 0,1 hasta 30 g, de modo especialmente preferente 2 a 20 g de producto sólido por m². Tras la aplicación sigue generalmente un paso de secado para la eliminación de agua, o bien de disolvente. El agua se puede eliminar mediante secado, por ejemplo, a 50 hasta 150°C. Los substratos revestidos obtenidos de este modo se emplean, por ejemplo, a modo de artículos autoadhesivos, como etiquetas, bandas adhesivas o láminas. Los soportes se pueden cortar a tal efecto para dar bandas adhesivas, etiquetas o láminas antes o después de la aplicación del pegamento. Para empleo posterior se puede cubrir el lado de los substratos revestido con adhesivo con un papel protector, por ejemplo con un papel siliconizado.

15 En el caso de substratos sobre los que se pueden aplicar los artículos autoadhesivos, se puede tratar, por ejemplo, de metal, madera, vidrio, papel o material sintético. Los artículos autoadhesivos son apropiados en especial para la unión por pegado sobre superficies de embalaje, cartones, empaquetaduras de material sintético, libros, ventanas, carrocerías de automóvil o piezas de carrocería.

20 Una forma de ejecución de la invención es una etiqueta de papel autoadhesiva. El material soporte el papel y presenta una primera superficie y una segunda superficie, siendo la primera superficie autoadhesiva, y estando revestida la misma, al menos parcialmente, con un adhesivo según la invención, y pudiendo estar estampada la segunda superficie, o pudiendo estar teñida al menos parcialmente la segunda superficie o la etiqueta. La coloración se puede generar, por ejemplo, mediante un revestimiento de color con pigmentos o colorantes, mediante estampado de color, o en papeles térmicos mediante acción de calor.

25 Los artículos autoadhesivos según la invención tienen muy buenas propiedades de pegado, en especial una buena adherencia superficial con superficies apolares, como por ejemplo polietileno, a bajas temperaturas (por ejemplo 5°C).

Ejemplos

Se emplean las siguientes abreviaturas:

BA: acrilato de n-butilo

VAc: acetato de vinilo

30 EA: acrilato de etilo

EHA: acrilato de 2-etilhexilo

S: estireno

HPA: acrilato de hidroxipropilo

AS: ácido acrílico

35 Se emplean polímeros en emulsión obtenidos a partir de los monómeros citados en la tabla 1. Los datos cuantitativos son partes en peso. Los ejemplos V1 y V2 son ejemplos comparativos.

Tabla 1

Ejemplo	BA	VAc	EA	EHA	S	HPA	AS
V1	85,25	10	0	0	2	2	0,75
V2	85,25	0	10	0	2	2	0,75
E1	85,25	5	5	0	2	2	0,75
E2	75,25	5	5	10	2	2	0,75
E3	75,25	7	7	10	0	0	0,75
E4	65,25	5	5	20	2	2	0,75
E5	55,25	5	5	30	2	2	0,75

Control técnico de aplicación

5 Los adhesivos se extendieron con una cantidad de aplicación de 18 g/m² sobre papel de etiquetas (Herma, 75 g/m², sin imprimación) como soporte (en procedimiento de transferencia, revestimiento en primer lugar con papel de silicona y transferencia sobre papel), y se secaron 3 minutos a 90°C. A continuación se determinó la resistencia a la peladura (adhesión), la resistencia al cizallamiento (cohesión) y la adhesión inmediata a 23°C. Además se determinó la adhesión inmediata a +5°C sobre polietileno.

10 El soporte revestido con adhesivo se cortó en bandas de ensayo de 25 mm de anchura. Para la determinación de la resistencia al cizallamiento se pegaron las bandas de ensayo con una superficie adherida de 25 x 25 mm sobre acero, se extendieron una vez con un rodillo de 1 kg de peso, se almacenaron 10 min (en clima normalizado, 50 % de humedad relativa del aire, 1 bar, 23°C), y a continuación se cargaron con 1 kg de peso suspendido (en clima normalizado). La medida de la resistencia al cizallamiento era el tiempo en horas hasta la caída del peso, se calculó respectivamente el promedio de 5 medidas.

15 En la determinación de la resistencia a la peladura (adhesión) se pegó una banda de ensayo de 25 mm de anchura sobre un cuerpo de ensayo de acero, o bien de polietileno, y se extendió 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso. Después se tensó con un extremo en las pinzas superiores de una instalación de control de alargamiento por tracción. La banda adhesiva se retiró de la superficie de ensayo con 300 mm/min bajo un ángulo de 180°, es decir, la banda de ensayo se dobló y se retiró del cuerpo de ensayo en paralelo, y se midió la energía necesaria a tal efecto.
20 La medida de la resistencia a la peladura era la fuerza en N/25 mm, que resultó como valor promedio de cinco medidas. La resistencia a la peladura se determinó 24 horas tras el pegado. Después de este tiempo, la fuerza adhesiva se había desarrollado completamente. Los métodos de ensayo corresponden esencialmente a los métodos de ensayo Finat (FTM) nº 1 y nº 8. Los resultados se representan en la tabla 2.

25 En la determinación de la adhesión instantánea (adherencia superficial) se determina la fuerza que opone a la extracción del sustrato un pegamento aplicado sobre un material soporte, mediante pegado sin presión sobre un sustrato a una velocidad de extracción definida. El material soporte es papel de etiquetas 75 g/m², el sustrato es polietileno o acero. A partir del soporte revestido con pegamento se corta una banda de ensayo de 25 mm de anchura y 250 mm de longitud, y se dobla hacia dentro aproximadamente 1 cm de longitud con el lado adhesivo. A partir de las bandas adhesivas se forma un tubo flexible con el lado adhesivo hacia fuera, se reúnen ambos extremos, y se tensan en la pinza superior de una máquina de ensayo de tracción. En la pinza inferior se tensa el soporte de sustrato de ensayo y se coloca el sustrato de ensayo. El tubo flexible de banda adhesiva se conduce a través de la máquina de ensayo de tracción con una velocidad de 300 mm/minuto en sentido descendente, de modo que el lado adhesivo de la banda de ensayo se pega sin presión adicional. La máquina de ensayo de tracción se detiene y se conduce de nuevo hacia arriba inmediatamente, si el borde inferior de la pinza superior se encuentra 40 mm por encima del sustrato. La indicación del resultado de ensayo se efectúa en N/25 mm de anchura. El máximo valor del indicador se interpreta como medida de la adherencia superficial. A partir de al menos 3 resultados aislados se forma un valor medio. Los resultados se representan en la tabla 3.
35

ES 2 433 234 T3

Tabla 2: resultados de ensayo resistencia a la peladura y resistencia al cizallamiento

Ejemplo	Resistencia a la peladura sobre acero [N/25 mm]	Resistencia a la peladura sobre PE [N/25 mm]	Resistencia al cizallamiento sobre acero [h]
V1	24,5	25,0	2,0
V2	22,1	23,2	2,5
E1	27,6	27,3	2,8
E2	25,5	27,4	3,2
E3	19,3	21,6	6,3
E4	20,1	21,1	5,1
E5	23,8	22,1	3,1

Tabla 3: resultados de ensayo adhesión inmediata

Ejemplo	Adhesión inmediata sobre acero 23°C [N/25 mm]	Adhesión inmediata sobre PE 23°C [N/25 mm]	Adhesión inmediata sobre PE 5°C [N/25 mm]
V1	15,0	10,3	2,5
V2	10,5	8,8	3,3
E1	18,6	13,4	6,1
E2	18,0	13,1	8,3
E3	15,4	12,7	8,7
E4	15,9	12,5	8,2
E5	13,9	12,8	7,9

- 5 Los ejemplos E1 a E5 según la invención muestran valores claramente elevados para la adhesión inmediata sobre polietileno a 5°C.

REIVINDICACIONES

- 1.- Polímero adhesivo formado por
- (i) un 50-95 % en peso de acrilato de n-butilo,
 - (ii) un 1-20 % en peso de acrilato de etilo,
 - 5 (iii) un 1-20 % en peso de acetato de vinilo,
 - (iv) un 0,1-5 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, o de un anhídrido de ácido con insaturación etilénica, y
 - (v) un 0 a un 30 % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica diferentes a los monómeros (i) a (iv).
- 10 2.- Polímero adhesivo según la reivindicación precedente, caracterizado porque la proporción ponderal de acrilato de n-butilo respecto a acrilato de etilo asciende de 5 : 1 a 20 : 1, y la proporción ponderal de acrilato de n-butilo respecto a acetato de vinilo asciende de 5 : 1 a 20 : 1.
- 3.- Polímero adhesivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero adhesivo está formado por
- 15 (i) un 70-90 % en peso de acrilato de n-butilo,
 - (ii) un 2-10 % en peso de acrilato de etilo,
 - (iii) un 2-10 % en peso de acetato de vinilo,
 - (iv) un 0,2-3 % en peso de al menos un ácido con insaturación etilénica, o de un anhídrido de ácido con insaturación etilénica, y
 - 20 (v) un 1 a un 20 % en peso de otros compuestos con insaturación etilénica diferentes a los monómeros (i) a (iv).
- 4.- Polímero adhesivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los demás compuestos con insaturación etilénica (v) son seleccionados a partir del grupo constituido por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono distintos de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono distintos de acetato de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.
- 25 5.- Polímero adhesivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los demás compuestos con insaturación etilénica (v) son seleccionados a partir del grupo constituido por estireno, acrilato de etilhexilo y (met)acrilatos de hidroxialquilo con 2 a 10 átomos de carbono.
- 30 6.- Dispersión adhesiva que contiene un polímero adhesivo dispersado en agua, obtenido mediante polimerización en emulsión, según una de las reivindicaciones precedentes.
- 7.- Artículo autoadhesivo obtenible mediante revestimiento de un material soporte con un polímero adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 5, o con una dispersión de adhesivo según la reivindicación 6.
- 35 8.- Artículo autoadhesivo según la reivindicación anterior, caracterizado porque se trata de una etiqueta autoadhesiva.
- 9.- Artículo autoadhesivo según la reivindicación anterior, caracterizado porque se trata de una etiqueta de papel o lámina autoadhesiva.