

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 748**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10785442 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2510067**

54 Título: **Adhesivo de contacto para películas de PVC**

30 Prioridad:

**09.12.2009 EP 09178445**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.01.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CIMPEANU, CARMEN-ELENA;  
BEYERS, CORNELIS PETRUS y  
DRAGON, ANDREE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 438 748 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Adhesivo de contacto para películas de PVC

5 La invención se refiere a un adhesivo, en particular para aplicaciones sobre materiales de soporte de PVC blando, que contiene un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, que está constituido por determinadas cantidades de monómeros de acrilato blandos con una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, nitrilos etilénicamente insaturados, monómeros de acrilato duros con una temperatura de transición vítrea de al menos 60 °C, monómeros de ácido etilénicamente insaturados y monómeros con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables, realizándose la polimerización mediante polimerización por etapas y polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato blandos en una primera etapa de polimerización y polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato duros en una segunda o etapa de polimerización posterior. Se describen también usos del adhesivo para la unión de sustratos de PVC blando así como artículos autoadhesivos con un película de PVC como material de soporte y un revestimiento con el adhesivo de acuerdo con la invención.

15 Para aplicaciones externas e internas, en particular para las denominadas aplicaciones de artes gráficas, se usan con frecuencia etiquetas y bandas autoadhesivas así como películas impresas con PVC blando como material de soporte. Las películas de PVC blando contienen cantidades considerables de plastificantes de bajo peso molecular a base de ftalato o plastificantes poliméricos. Un problema que se produce mediante el uso de estos plastificantes es que el plastificante puede migrar de la película al adhesivo de contacto. Mediante esto se ven influidas negativamente las propiedades adhesivas de aplicación técnica. Tanto la cohesión del adhesivo, como la adhesión del adhesivo a la superficie, sobre la que se adhiere la etiqueta o la película, se reducen en general claramente mediante la migración del plastificante al adhesivo. Este problema se produce de manera reforzada cuando se almacenan películas de PVC blando autoadhesivas revestidas previamente antes de su uso durante más tiempo, en particular también a temperaturas más altas.

25 En las zonas externa e interna están expuestos los artículos autoadhesivos también a la influencia de la humedad. La acción del agua sobre la película de adhesivo conduce a un enturbiamiento blanco indeseado que se denomina empañamiento.

30 En artículos autoadhesivos con películas de polímero, en particular PVC blando como material de soporte, se produce con frecuencia un encogimiento de la película durante su uso posterior. Un encogimiento puede observarse en particular cuando los artículos autoadhesivos durante su uso están expuestos a elevadas temperaturas. Son deseables por tanto adhesivos que den como resultado artículos autoadhesivos con un comportamiento de encogimiento mejorado.

35 En el documento WO 2005/100501 se describen adhesivos de contacto para películas de PVC. Los adhesivos de contacto contienen un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, que está constituido por al menos el 60 % en peso de monómeros principales, seleccionados de entre otros (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 así como en más del 1 % en peso por monómeros con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables. Los adhesivos para la fabricación de artículos autoadhesivos con PVC blando como material de soporte se describen también en los documentos EP 1378527, EP 1520898, EP 454426, EP 978551 y WO 93/14161.

40 La optimización posterior de los tres requisitos de calidad con respecto a la estabilidad de almacenamiento, comportamiento de empañamiento y comportamiento de encogimiento no es trivial, dado que una mejora en un criterio está unida con frecuencia con perjuicios en al menos uno de los otros criterios.

45 Por tanto el objetivo de la presente invención eran adhesivos para artículos autoadhesivos con encogimiento lo más bajo posible y estabilidad frente al agua lo más buena posible (empañamiento) y capacidad de almacenamiento lo más buena posible, en particular a temperaturas más altas. Los adhesivos deben tener adicionalmente una buena adhesión y cohesión, y pueden procesarse bien.

De acuerdo con esto se encontraron los adhesivos definidos en más detalle a continuación y su uso. Objeto de la invención es un adhesivo que contiene un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, que está constituido por

- 50 (a) al menos el 50 % en peso de al menos un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilatos de alquilo que presentan cuando están polimerizados como homopolímeros una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C,
- (b) al menos el 1 % en peso de al menos un nitrilo etilénicamente insaturado,
- (c) al menos el 1 % en peso de al menos un monómero de acrilato duro, seleccionado de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo que respectivamente presentan cuando están polimerizados como homopolímeros una temperatura de transición vítrea de al menos 60 °C,
- 55 (d) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado,
- (e) al menos el 0,01 % en peso de al menos un monómero con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables, y

(f) opcionalmente por otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (e), realizándose la polimerización mediante polimerización por etapas, polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato blandos (a) en una primera etapa de polimerización y polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato duros (c) en una segunda o etapa de polimerización posterior. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (norma ASTM D 3418-08, la denominada "midpoint temperature", temperatura de punto medio).

El adhesivo de acuerdo con la invención contiene el polímero definido anteriormente. El polímero puede obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). El polímero está compuesto en al menos el 50 % en peso, preferentemente en al menos el 55 % en peso, de manera especialmente preferente en del 55 % al 90 % en peso de al menos un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilatos de alquilo que presentan cuando están polimerizados como homopolímeros una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, preferentemente inferior a -10 °C o inferior a -20 °C, de manera especialmente preferente inferior a -30 °C.

Los monómeros de acrilato blandos (a) son por ejemplo ésteres alquílicos del ácido acrílico con un resto alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. Han de nombrarse por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo o acrilato de 2-etilhexilo. Se prefieren especialmente acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y su mezcla.

Los nitrilos etilénicamente insaturados (b) se usan en al menos el 1 % en peso, preferentemente del 1 % al 15 % en peso o del 2 % al 10 % en peso. Se prefieren especialmente acrilonitrilo, metacrilonitrilo y su mezcla.

Los monómeros de acrilato duros (c) se usan en al menos el 1 % en peso, preferentemente del 1 % al 30 % en peso. Los monómeros de acrilato duros (c) son por ejemplo acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con respectivamente de 1 a 10 átomos de C en el grupo alquilo, siempre que la temperatura de transición vítrea del respectivo homopolímero ascienda a al menos 60 °C, de manera especialmente preferente al menos 80 °C. Se prefieren metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo. Los monómeros de acrilato duros (c) son por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo o metacrilato de terc-butilo. Se prefiere especialmente metacrilato de metilo.

Los monómeros de ácido etilénicamente insaturados (d) se usan en al menos el 0,1 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, o del 0,5 % al 8 % en peso, o del 1 % al 6 % en peso. Los monómeros del grupo (d) son por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferentemente ácidos mono y dicarboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ciertos ejemplos de ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, se prefiere especialmente ácido acrílico. Los monómeros del grupo (d) que contienen grupos ácido pueden usarse en forma de los ácidos libres así como en forma neutralizada parcial o completamente con bases adecuadas en la polimerización. Preferentemente se usa disolución de hidróxido de sodio, disolución de hidróxido de potasio o amoníaco como medio de neutralización.

Los monómeros (e) con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables (agentes de reticulación internos) se usan en al menos el 0,01 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,5 % en peso o del 0,05 % al 0,1 % en peso. Los grupos vinilo preferentes son grupos acrílico o metacrílico. Se mencionan por ejemplo divinilbenceno, diacrilatos de alcanodiol, dimetacrilatos de alcanodiol, acrilatos de alilo y metacrilatos de alilo. Se prefieren especialmente diacrilatos de alcanodiol y dimetacrilatos de alcanodiol con respectivamente de 2 a 8, preferentemente de 4 a 6 átomos de C en el grupo alcanodiol. Se prefieren muy especialmente metacrilato de alilo, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol y dimetacrilato de hexanodiol o su mezcla.

El polímero contenido en el adhesivo de acuerdo con la invención puede estar constituido opcionalmente por otros monómeros (f) distintos de los monómeros (a) a (e). Los otros monómeros (f) pueden encontrarse en cantidades de hasta el 0 % al 25 % en peso, por ejemplo del 0,5 % al 25 % en peso. En una forma de realización preferente, el polímero está constituido por al menos el 0,5 % en peso, en particular por del 0,5 % al 15 % en peso o por del 1 % al 10 % en peso por al menos un monómero de hidroxilo (f1), seleccionado de acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo con respectivamente de 1 a 10 átomos de C en los grupos alquilo así como del 0 % al 15 % en peso de otros monómeros (f2) distintos de los monómeros (a) a (f1). Los monómeros de hidroxilo (f1) preferentes son acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxibutilo. Una forma de realización especial de la invención contiene una mezcla de acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxibutilo.

Otros monómeros (f2) se seleccionan por ejemplo de ésteres de ácido (met)acrílico distintos de (a) y (c) tales como por ejemplo acrilato de metilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, haluros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefinicamente

conjugados, acrilamida, metacrilamida, mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y (met)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico del ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos vinilaromáticos se tienen en consideración viniltolueno, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres han de citarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere viniléter de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicamente conjugados se mencionan etileno, propileno, butadieno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros se prefieren compuestos aromáticos vinílicos, en particular estireno.

El polímero contiene preferentemente grupos hidrófilos seleccionados de grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos amino y grupos amido de ácido carboxílico. El contenido de estos grupos hidrófilos asciende en particular de 0,001 a 0,5 mol con respecto a 100 g de polímero. Preferentemente, el contenido es al menos 0,005 mol, de manera especialmente preferente al menos 0,008 mol y como máximo 0,2 mol, en particular como máximo 0,1 mol, de manera muy especialmente preferente como máximo 0,05 ó 0,03 mol con respecto a 100 g/polímero. Se prefieren especialmente los grupos hidrófilos, seleccionado de grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos amido de ácido carboxílico. De manera especialmente preferente se trata en caso de al menos el 20 % en mol de la cantidad de moles total de estos grupos hidrófilos de grupos carboxilo. Por grupos carboxilo se entienden tanto grupos ácido carboxílico como sus sales. En el caso de las sales se trata preferentemente de sales con bases volátiles, por ejemplo amoniaco. Los grupos hidrófilos pueden unirse al polímero mediante copolimerización de los monómeros correspondientes. Los monómeros preferentes con grupos hidrófilos son los monómeros mencionados anteriormente con grupos carboxilo y grupos hidroxilo, en particular por ejemplo ácido acrílico.

Una forma de realización de la invención está caracterizada porque los monómeros de acrilato blandos (a) se seleccionan de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, el monómero (b) es acrilonitrilo, el monómero de acrilato duro (c) es metacrilato de metilo, los monómeros de ácido (d) se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico y los monómeros (e) se seleccionan de diacrilatos de alcanodiol, dimetacrilatos de alcanodiol, acrilatos de alilo y metacrilatos de alilo.

Una forma de realización de la invención está caracterizada porque los monómeros (a) se encuentran en cantidades del 55 % al 90 % en peso, los monómeros (b) en cantidades del 1 % al 15 % en peso, los monómeros (c) en cantidades del 1 % al 30 % en peso, los monómeros (d) en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, los monómeros (e) en cantidades del 0,05 % al 0,5 % en peso y los monómeros (f) en cantidades del 0,5 % al 25 % en peso.

Una forma de realización preferente de la invención está caracterizada porque el polímero está constituido por

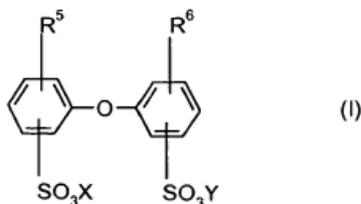
- (a) del 55 % al 90 % en peso de al menos un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) del 2 % al 10 % en peso de acrilonitrilo,
- (c) del 1 % al 30 % en peso de metacrilato de metilo, polimerizándose del 1 % al 15 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros, en una segunda etapa de polimerización,
- (d) del 0,2 % al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido, seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- (e) del 0,05 % al 0,5 % en peso de al menos un monómero con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables,
- (f1) del 0,5 % al 10 % en peso de al menos un monómero de hidroxilo, seleccionado de acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo con respectivamente de 1 a 10 átomos de C en los grupos alquilo, y
- (f2) del 0 % al 15 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (f1).

Preferentemente, el polímero contenido en el adhesivo de acuerdo con la invención está libre de acetato de vinilo y el adhesivo no contiene, excepto los agentes de reticulación internos (e), otros agentes de reticulación, en particular ningún agente de reticulación externos.

La preparación de los polímeros se realiza en una forma de realización preferente mediante polimerización en emulsión, tratándose por tanto de un polímero en emulsión. En la polimerización en emulsión se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides de protección o estabilizadores como compuestos tensioactivos. Una descripción detallada de coloides de protección adecuados e encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/ 1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en consideración tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como no iónicos. Preferentemente se usan como sustancias tensioactivas acompañantes exclusivamente emulsionantes, cuyo peso molecular se encuentra a diferencia de los coloides de protección habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Lógicamente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deben ser compatibles los componentes individuales entre sí, lo que puede comprobarse en caso dudoso por medio de algunos ensayos previos. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Los emulsionantes acompañantes usuales son por ejemplo alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: de C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>), mono, di y trialquifenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: de C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), sales de metal alcalino

de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de alcoholes etoxilados (grado de OE: de 4 a 30, resto alquilo: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>), de alquifenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: de C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: de C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

5 Otros emulsionantes adecuados son compuestos de fórmula general I



10 en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> significan hidrógeno o alquilo C<sub>4</sub> a C<sub>14</sub> y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. Preferentemente R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> significan restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> ambos simultáneamente hidrógeno. X e Y son preferentemente sodio, potasio o iones amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos los compuestos II en los que X e Y son sodio, R<sup>5</sup> es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R<sup>6</sup> es hidrógeno o R<sup>5</sup>. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax<sup>®</sup>2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company).

15 Ciertos emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Ciertos nombres comerciales de emulsionantes son por ejemplo Dowfax<sup>®</sup>2 A1, Emulan<sup>®</sup> NP 50, Dextrol<sup>®</sup>OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan<sup>®</sup>OG, Texapon<sup>®</sup>NSO, Nekaniil<sup>®</sup> 904 S, Lumiten<sup>®</sup> I-RA, Lumiten<sup>®</sup> E 3065, Disponil<sup>®</sup> FES 77, Lutenol<sup>®</sup> AT 18, Steinapol<sup>®</sup> VSL, Emulphor<sup>®</sup> NPS 25. Para la presente invención se prefieren emulsionantes iónicos o coloides de protección. De manera especialmente preferente se trata de emulsionantes iónicos, en particular sales y ácidos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. La sustancia tensioactiva se usa habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse.

25 Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno u peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciador Red-Ox están compuestos por al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores mencionados ya anteriormente para la polimerización en emulsión. En caso de los componentes de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tales como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetansulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador Red-Ox pueden usarse usando conjuntamente compuestos metálicos solubles cuyo componentes metálico puede producirse en varios niveles de valencia. Los sistemas de iniciador Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico / sulfato de hierro (II) / peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo / disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo / Na-ácido hidroximetansulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetansulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se usan en la mayoría de los casos en forma de disolución acuosa, determinándose la concentración inferior mediante la cantidad de agua aceptable en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del correspondiente compuesto en agua. En general asciende la concentración a del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 % al 10 % en peso, con respecto a la disolución.

45 La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. También pueden usarse varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

50 En la polimerización pueden usarse reguladores, por ejemplo en cantidades del 0 % al 0,8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse, mediante los cuales se reduce la masa molar. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol tal como terc-butilmercaptano, éster del ácido tioglicólico, por ejemplo tioglicolato de 2-etilhexilo, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, n-dodecilmercaptano o terc-dodecilmercaptano. Ciertos reguladores adecuados son también hidrocarburos C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, que con la abstracción de hidrógeno forman un radical de pentadienilo, por ejemplo terpinoles.

La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 °C a 130 °C, preferentemente de 50 °C a 90 °C. El medio de polimerización puede estar compuesto tanto únicamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol. Preferentemente se usa únicamente agua.

5 La polimerización se realiza mediante polimerización por etapas, polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato blandos (a) en una primera etapa de polimerización y polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato duros (c) en una segunda o etapa de polimerización posterior. Preferentemente se polimerizan al menos el 50% en peso, es decir del 50-100 % en peso, en particular el 100 % en peso de la cantidad total de los monómeros de acrilato blandos (a) en la primera etapa y al menos el 10 % en peso, preferentemente del 15-60 % en peso o del 20 % al 50 % en peso de la cantidad total de los monómeros de acrilato duros (c) en la  
10 segunda o etapa posterior.

Por lo demás pueden realizarse las etapas individuales de la polimerización en emulsión como procedimiento discontinuo o también en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo modo de conducción por gradientes. Se prefiere para la primera etapa el procedimiento de alimentación, en el que se dispone una parte de la mezcla básica de polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se polimeriza y a continuación se alimenta el resto de la mezcla básica de polimerización de la primera etapa, habitualmente a través de varias  
15 entradas separadas espacialmente, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o en forma emulsionada, de manera continua o con la coincidencia de un gradiente de concentración con el mantenimiento de la polimerización de la zona de polimerización.

En la polimerización puede disponerse también por ejemplo para el mejor ajuste del tamaño de partícula una semilla de polímero. La manera en la que el iniciador se añade en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales al recipiente de polimerización la conoce el experto en la técnica. Éste puede disponerse tanto completamente en el recipiente de polimerización, como usarse conforme a su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales continuamente o por etapas. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone una parte y el resto se alimenta conforme al consumo a la zona de polimerización. Para la eliminación de los monómeros residuales se añade iniciador habitualmente tras finalizar la propia polimerización en emulsión, es decir tras una conversión de los monómeros de al menos el 95 %. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor en el procedimiento de alimentación desde arriba, en el lado o desde abajo por la base del reactor.  
20

En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por regla general con contenidos en sólido del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 75 % en peso. Para un alto rendimiento espacio/tiempo del reactor se prefieren dispersiones con un contenido de sólidos lo más alto posible. Para poder conseguir contenidos en sólidos > 60 % en peso, debería ajustarse un tamaño de partícula bi o polimodal, dado que si no la viscosidad se vuelve alta, y la dispersión ya no puede manipularse. La generación de una nueva generación de partículas puede realizarse por ejemplo mediante adición de semillas (documento EP 81083), mediante adición de cantidades de emulsionantes en exceso o mediante adición de miniemulsiones. Otra ventaja que va acompañada de la baja viscosidad con alto contenido de sólidos, es el comportamiento de revestimiento mejorado con altos contenidos en sólidos. La generación de una nueva/de nuevas generación/generaciones de partícula puede realizarse en un momento cualquiera. Éste se ajusta a la distribución de tamaño de partícula pretendida para una viscosidad baja. El polímero así preparado se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.  
25

40 El tamaño de partícula promedio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente inferior a 300 nm, en particular inferior a 200 nm. De manera especialmente preferente, el tamaño de partícula promedio se encuentra entre 140 y 200 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende en este caso el valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de partícula, es decir el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor  $d_{50}$ . La distribución del tamaño de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039).  
45

El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente a pH superior a 4,5, en particular a un valor de pH entre 5 y 8.

50 La temperatura de transición vítrea del polímero, o del polímero asciende preferentemente a de -60 °C a 0 °C, de manera especialmente preferente de -60 °C a -10 °C y de manera muy especialmente preferente de -60 °C a -20 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (norma ASTM D 3418-08, la denominada "midpoint temperature").

En caso de los adhesivos de acuerdo con la invención se trata preferentemente de adhesivos de contacto. Éstos pueden estar compuestos únicamente del polímero o la dispersión acuosa del polímero.

55 El adhesivo no requiere ningún agente de reticulación externo. Un contenido de agentes de reticulación externos es por tanto en general inferior a 0,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de polímero y en particular inferior a 0,1 partes en peso. De manera especialmente preferente se prescinde de agentes de reticulación externos.

Los adhesivos y adhesivos de contacto pueden contener otros aditivos cargas, colorantes, agentes de nivelación,

espesantes o agentes de pegajosidad (resinas pegajosas). Los agentes pegajosidad son por ejemplo resinas naturales, tal como resinas de colofonio y sus derivados producidos mediante desproporcionamiento o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Éstos pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones mono o polivalentes (cationes) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación pueden ser mono o polivalentes. Ciertos ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotiol, pentaeritritol. Además se usan también como agentes de pegajosidad resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos a base de compuestos de CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, viniltolueno. Como agentes de pegajosidad se usan cada vez más también poliacrilatos que presentan un peso molar bajo. Preferentemente tienen estos poliacrilatos un peso molecular promedio en peso  $M_w$  por debajo de 30.000. Los poliacrilatos están compuestos preferentemente en al menos el 60 %, en particular al menos el 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo  $C_1-C_8$ . Los agentes de pegajosidad preferentes son resinas de colofonio naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonio están compuestas en parte predominante de ácido abiótico y derivados de ácido abiótico. La cantidad en peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 5 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

En particular el adhesivo o adhesivo de contacto es adecuado para la unión de sustratos, caracterizado porque al menos una de las superficies de sustrato que van a unirse es de PVC blando. Por ejemplo puede aplicarse el adhesivo sobre un soporte, por ejemplo de papel o plástico y el soporte así revestido (por ejemplo una etiqueta, banda adhesiva o película) puede adherirse sobre un sustrato de PVC blando. En particular son adecuados los adhesivos o adhesivos de contacto de acuerdo con la invención para la fabricación de artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, bandas adhesivas o películas adhesivas, por ejemplo películas protectoras. Los artículos autoadhesivos están constituidos en general por un soporte y una capa del adhesivo aplicada en uno o los dos lados, preferentemente en un lado. En caso del material de soporte puede tratarse por ejemplo de papel, preferentemente de películas de plástico de poliolefinas o PVC, de manera especialmente preferente es PVC, de manera muy especialmente preferente PVC blando. Por PVC blando se entiende poli(cloruro de vinilo) que tiene un contenido de plastificantes y presenta una temperatura de ablandamiento baja. Ciertos plastificantes habituales son por ejemplo ftalatos, epóxidos, ésteres de ácido adípico. El contenido de los ablandadores en el PVC blando asciende entre otras cosas a más del 10 % en peso, en particular más del 20 % en peso.

En el PVC blando pueden migrar los plastificantes a la capa de adhesivo y empeorar las propiedades del adhesivo claramente. Con el adhesivo de acuerdo con la invención, una migración de los plastificantes no repercute o apenas repercute sobre las propiedades del adhesivo. Adicionalmente se evita o se reduce sobre todo con PVC blando un encogimiento de los sustratos mediante el adhesivo de acuerdo con la invención.

Por tanto son objeto de la presente invención también artículos autoadhesivos con PVC blando como material de soporte, en particular en forma de una película de PVC, y una capa de adhesivo que reviste al mismo al menos parcialmente compuesta del adhesivo de acuerdo con la invención, presentando la película de PVC un contenido de plastificantes de preferentemente al menos un 20% en peso.

Para la fabricación de la capa de adhesivo sobre el material de soporte puede revestirse el material de soporte de manera habitual. Los sustratos revestidos obtenidos se usan por ejemplo como artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, bandas adhesivas o películas. Los artículos autoadhesivos con PVC blando como material de soporte son adecuados en particular para aplicaciones externas. En particular pueden usarse películas autoadhesivas impresas en la zona externa y pueden pegarse por ejemplo sobre carteles publicitarios o vehículos de todo tipo.

Los artículos autoadhesivos de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades de aplicación técnica, en particular una buena resistencia al descascarillamiento (adhesión) y resistencia al corte (cohesión). Las propiedades siguen siendo buenas también con PVC blando como material de soporte y también tras almacenamiento térmico más largo. Un enturbiamiento de la capa de adhesivo mediante la acción de humedad (empañamiento) no puede observarse o apenas puede observarse. La capa de adhesivo tiene por tanto una alta estabilidad frente al agua. Un encogimiento de los artículos autoadhesivos apenas puede observarse, tampoco cuando los artículos están expuestos a altas temperaturas, por ejemplo más de 50 °C.

### Ejemplos

Las composiciones de los copolímeros B1 y B2 de acuerdo con la invención así como de los polímeros comparativos V1, V2 y V3 están resumidas en la tabla 1. El polímero comparativo V1 corresponde a un ejemplo del documento WO 2005/100502. El ejemplo comparativo V2 contiene agentes de reticulación pero no acrilonitrilo. El ejemplo comparativo V3 contiene acrilonitrilo, sin embargo no agentes de reticulación.

Los polímeros B1 y B2 se prepararon mediante polimerización por etapas (polimerización por hinchamiento), copolimerizándose 8 partes en peso (con respecto a 100 partes en peso de todos los monómeros) de metacrilato de metilo junto con los demás monómeros en una primera etapa de polimerización y polimerizándose posteriormente a continuación 4 partes en peso de metacrilato de metilo en una segunda etapa de polimerización.

Tabla 1: datos de cantidades en partes en peso por 100 partes en peso de todos los monómeros

	B1	B2	V1	V2	V3
EHA	67,49	69,39	58,7	72,49	67,54
Acrilato de etilo			27		
Metacrilato de metilo	8 (1ª etapa) 4 (2ª etapa)	8 (1ª etapa) 4 (2ª etapa)		8 (1ª etapa) 4 (2ª etapa)	8 (1ª etapa) 4 (2ª etapa)
Acrilato de metilo	7,9	7,9		7,9	7,9
Acilonitrilo	5	5			5
HPA	2,16	2,16		2,16	2,16
HBA	1,9			1,9	1,9
Estireno	2	2	5	2	2
Acetato de vinilo			5		
Ácido acrílico	1,5	1,5	3	1,5	1,5
Metacrilato de alilo	0,05	0,05		0,05	
Diacrilato de butanodiol			1,3		
HBA: acrilato de 2-hidroxibutilo HPA: acrilato de 2-hidroxipropilo EHA: acrilato de 2-etilhexilo					

Se obtuvieron dispersiones poliméricas acuosas. A partir de las dispersiones poliméricas acuosas se prepararon mediante hinchamiento con NH<sub>3</sub> composiciones de adhesivo de contacto y se sometieron a prueba para determinar sus propiedades.

5 Resistencia al descascarillamiento tras almacenamiento térmico

Las composiciones de adhesivo de contacto se aplicaron con una cantidad de aplicación de 20 g/m<sup>2</sup> (para todas las propiedades salvo empañamiento, donde la cantidad de aplicación ascendía a 25 g/m<sup>2</sup>) sobre una película de PVC blando, que puede obtenerse de Renolit, y se secaron durante 3 minutos a 90 °C. A continuación se determinó la resistencia al descascarillamiento (adhesión). El soporte revestido se cortó en tiras de prueba de 25 mm de ancho. En la determinación de la resistencia al descascarillamiento (adhesión) se pegó respectivamente una tira de 2,5 cm de ancho sobre una probeta de acero y se arrolló una vez con un rodillo de 1 kg de peso. Tras 20 minutos se sujetó con un extremo en las mordazas superiores de un aparato de prueba de tracción-dilatación. La tira adhesiva se retiró con 300 mm/min con un ángulo de 180 ° de la superficie de prueba, es decir la tira adhesiva se dobló y se retiró de manera paralela a la chapa de prueba y se midió el esfuerzo necesario para ello. La medida para la resistencia al descascarillamiento es la fuerza en N/2,5 cm, que se obtiene como valor promedio de cinco mediciones. La prueba se realizó en ambiente normal (50% de humedad del aire relativa, 100 kPa, 23 °C). La prueba de la resistencia al descascarillamiento se realizó tras un almacenamiento térmico. El almacenamiento térmico de los materiales compuestos de prueba (3 días, 70 °C) simuló un envejecimiento acelerado de las muestras y por consiguiente una migración forzada del plastificante del soporte de PVC a la capa adhesiva. Los resultados están expuestos en la tabla 2.

Empañamiento (estabilidad frente al agua)

Las tiras de prueba se colgaron a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) en un baño de agua. El enturbiamiento de la película de adhesivo se observó durante el tiempo. Se determinó el momento en el que pudo distinguirse un claro enturbiamiento. Cuanto más largo es el espacio de tiempo, mejor es la estabilidad frente al agua. Los resultados están expuestos en la tabla 2.

Tabla 2

	Resistencia al descascarillamiento tras almacenamiento térmico (N/25 mm)	Empañamiento
B1	11	4 h
B2	12,1	2 h
V1	0,6	2 h
V2	0,3	2 h
V3	0,4	2 h

## REIVINDICACIONES

1. Adhesivo, que contiene un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados, que está constituido por
- 5 (a) al menos el 50 % en peso de al menos un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilatos de alquilo que presentan cuando están polimerizados como homopolímeros una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C,
- (b) al menos el 1 % en peso de al menos un nitrilo etilénicamente insaturado,
- (c) al menos el 1 % en peso de al menos un monómero de acrilato duro, seleccionado de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo, que respectivamente presentan cuando están polimerizados como homopolímeros una
- 10 temperatura de transición vítrea de al menos 60 °C,
- (d) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado,
- (e) al menos el 0,01 % en peso de al menos de un monómero con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables, y
- (f) opcionalmente por otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(e), realizándose la polimerización
- 15 mediante polimerización por etapas, polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato blandos (a) en una primera etapa de polimerización y polimerizándose al menos una parte de los monómeros de acrilato duros (c) en una segunda o posterior etapa de polimerización.
2. Adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los monómeros de acrilato blandos (a) se seleccionan de acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, el monómero (b) es acrilonitrilo, el monómero de acrilato
- 20 duro (c) es metacrilato de metilo, los monómeros de ácido (d) se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico y los monómeros (e) se seleccionan de diacrilatos de alcanodiol, dimetacrilatos de alcanodiol, acrilatos de alilo y metacrilatos de alilo.
3. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (a) se encuentran en cantidades del 55 % al 90 % en peso, los monómeros (b) en cantidades del 1 % al 15 % en peso, los monómeros
- 25 (c) en cantidades del 1 % al 30 % en peso, los monómeros (d) en cantidades del 0,1 % al 10 % en peso, los monómeros (e) en cantidades del 0,05 % al 0,5 % en peso y los monómeros (f) en cantidades del 0,5 % al 25 % en peso.
4. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero está constituido del 0,5 % al 15 % en peso por monómeros de hidroxilo, seleccionados de acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de
- 30 hidroxialquilo con respectivamente de 1 a 10 átomos de C en los grupos alquilo.
5. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero está constituido por
- (a) del 55 % al 90 % en peso de al menos de un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilato de n-
- 35 butilo y acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) del 2 % al 10 % en peso de acrilonitrilo,
- (c) del 1 % al 30 % en peso de metacrilato de metilo, polimerizándose del 1 % al 15 % en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros, en una segunda etapa de polimerización,
- (d) del 0,2 % al 5 % en peso de al menos un monómero de ácido, seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- 40 (e) del 0,05 % al 0,5 % en peso de al menos un monómero con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables,
- (f1) del 0,5 % al 10 % en peso de al menos un monómero de hidroxilo, seleccionado de acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo con respectivamente de 1 a 10 átomos de C en los grupos alquilo, y
- (f2) del 0 % al 15 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a) a (f1).
6. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero está libre de acetato de
- 45 vinilo y por lo demás no contiene ningún otro agente de reticulación.
7. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la polimerización por etapas se realiza de manera que se polimeriza del 50-100 % en peso de la cantidad total de los monómeros de acrilato blandos (a) en la primera etapa y se polimeriza al menos el 10 % en peso de la cantidad total de los monómeros de acrilato duros (c) en la segunda o posterior etapa.
- 50 8. Adhesivo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso del polímero se trata de un polímero en emulsión.
9. Adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se trata de un adhesivo de contacto.
- 55 10. Uso del adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la unión de dos sustratos, de los cuales al menos uno es de PVC blando.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el adhesivo es un adhesivo de contacto y se aplica sobre material de soporte de PVC blando.

12. Artículos autoadhesivos que presentan como material de soporte una película de PVC con un contenido de plastificante de al menos el 20 % en peso, estando revestida la película de PVC al menos parcialmente con un adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 - 9.

5