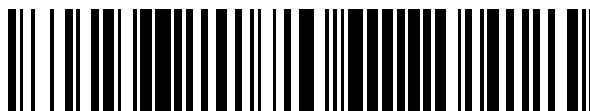


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 627**

51 Int. Cl.:

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 7/35 (2008.01)

C09J 7/38 (2008.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2018** **PCT/EP2018/076458**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2019** **WO19072594**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2018** **E 18773483 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021** **EP 3694946**

54 Título: **Adhesivo termofusible de curado por UV resistente a la migración de plastificantes para películas gráficas de PVC blando**

30 Prioridad:

11.10.2017 EP 17195828

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

11.04.2022

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

WULFF, DIRK;
LICHT, ULRIKE;
CHRIST, THOMAS y
GERST, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 905 627 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 termofusible de curado por UV resistente a la migración de plastificantes para películas gráficas de PVC blando

5 La invención se refiere a un adhesivo termofusible de curado por UV resistente a la migración de plastificantes, que comprende un determinado poli(met)acrilato reticulable por UV y un determinado polímero de poliéster alifático. También se describe el uso del adhesivo termofusible en películas gráficas de PVC blando y en etiquetas autoadhesivas de PVC blando. Los adhesivos termofusibles de curado por UV convencionales basados en poli(met)acrilatos de curado por UV no suelen ser suficientemente resistentes a la migración de plastificantes, por ejemplo cuando se utilizan como adhesivos para sustratos que contienen plastificantes. Esto puede conducir a una migración de plastificantes del sustrato a la capa adhesiva, lo que reduce significativamente la resistencia del adhesivo. Por lo tanto, se necesitan adhesivos termofusibles de curado por UV que sean resistentes a la migración de plastificantes.

15 En el documento WO 02/086002 se describen sistemas adhesivos resistentes a los plastificantes basados en copolímeros de monómeros de (met)acrilato aromático, monómeros de vinilo que contienen nitrógeno y (met)acrilatos de alquilo. Los adhesivos termofusibles reticulables por UV basados en polímeros de (met)acrilato con un contenido comparativamente alto de metilmetacrilato (> 20 % en peso) son conocidos, por ejemplo, de los documentos WO 97/31 077, WO 97/31076, WO 2007/079080 y US 5800919.

20 El documento US 2016/369133 A1 divulga una película gráfica de PVC flexible de color negro que contiene un 30% en peso, en relación con la película de PVC, de un plastificante polimérico. Por lo tanto, la tarea consistía en proporcionar adhesivos termofusibles basados en poli(met)acrilatos reticulables por UV que mostraran la menor disminución posible de la fuerza adhesiva con el paso del tiempo cuando se aplican a sustratos que contienen plastificantes, como películas gráficas y etiquetas autoadhesivas de PVC blando.

25 Según la invención, la tarea se resuelve con un adhesivo termofusible de curado por UV que contiene

(a) al menos un poli(met)acrilato reticulable por UV, que está formado por

30 (i) al menos un 20 % en peso de acrilato de metilo,
(ii) al menos un (met)acrilato de alquilo que tenga de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo,
(iii) al menos un monómero etilénicamente insaturado que tenga al menos un grupo ácido,
(iv) al menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y
(v) opcionalmente, al menos otro monómero, distinto de los monómeros i) a iv), y

35 (b) al menos un polímero de poliéster alifático, que tenga una viscosidad dinámica a 20°C de 500 a 20.000 mPa s.

40 En lo que sigue, el término "(met)acrílico..." y otros similares se utilizan ocasionalmente como abreviatura de "acrílico... o metacrílico...". En la designación Cx-(met)acrilato de alquilo y designaciones análogas, x significa el número de átomos de C del grupo alquilo.

Un poli(met)acrilato es un polímero compuesto predominantemente, es decir, en más de un 50% en peso, por ácido (met)acrílico y sus derivados ácidos, en particular sus sales, ésteres o amidas.

45 Los datos de cantidad de monómeros de un polímero se refieren a 100 partes en peso de la suma de todos los monómeros, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

50 Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico cuya película fijada permanece permanentemente pegajosa y adhesiva cuando se seca a temperatura ambiente (20°C). La adhesión a los sustratos es inmediata con una ligera presión de contacto.

55 El término curado por UV se refiere a una sustancia o un compuesto que se endurece al ser irradiada con luz UV. El término reticulable por UV significa que el adhesivo termofusible contiene al menos un compuesto con al menos un grupo sensible a la radiación y que se induce una reacción de reticulación al ser irradiado. La irradiación para la reticulación se realiza con luz UV, especialmente con radiación UV-C.

60 Los adhesivos termofusibles, también conocidos como adhesivos calientes, pegamentos calientes, cola caliente o hot melt, son productos sin disolventes, es decir, no se disuelven o dispersan en agua o disolventes orgánicos. Se trata de productos más o menos sólidos a temperatura ambiente, que son suficientemente fluidos en estado caliente y pueden aplicarse a una superficie adhesiva debido a la reducción de la viscosidad asociada, y producen la unión

adhesiva al enfriarse, siendo los adhesivos termofusibles reticulables por UV todavía irradiados en el proceso.

En los adhesivos sensibles a la presión reticulables por radiación, la cohesión, es decir, la resistencia interna de la capa adhesiva, se consigue tras el recubrimiento del adhesivo sobre un sustrato mediante la posterior reticulación inducida fotoquímicamente.

El poli(met)acrilato reticulable por radiación está compuesto por al menos un 20 % en peso, es decir, desde un 20 % en peso o más, preferiblemente un 25 % en peso o más, un 30 % en peso o más, o un 35 % en peso o más, y preferiblemente hasta un 60 % en peso, por ejemplo, desde un 20 % en peso hasta un 60 % en peso o desde un 25 % en peso hasta un 55 % en peso o desde un 30 % en peso hasta un 50 % en peso, de acrilato de metilo (i).

El poli(met)acrilato reticulable por radiación está compuesto por al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene de 4 a 18 átomos de C en el grupo alquilo (ii), preferiblemente al menos el 30 o al menos el 35 % en peso, por ejemplo del 35 al 60 % en peso. Se prefieren los (met)acrilatos de C4 a C10-alquilo, especialmente los (met)acrilatos de C4 a C8-alquilo, por ejemplo acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-metilbutilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-propilhexilo y acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas. Son particularmente preferidos el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo. El poli(met)acrilato reticulable por radiación se forma preferiblemente a partir de al menos un 30% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C4 a C10, seleccionados preferiblemente entre acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

El poli(met)acrilato reticulable por radiación está compuesto por al menos un monómero etilénicamente insaturado, que tiene al menos un grupo ácido (monómero ácido (iii)). El polímero de poli(met)acrilato tiene preferiblemente del 0,1 al 30% en peso, más preferiblemente del 0,5 al 25% en peso o del 1 al 15% en peso o del 1 al 10% en peso de los monómeros que tienen grupos ácidos. Los monómeros ácidos adecuados (iii) son en particular monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos de ácido carboxílico. Algunos ejemplos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico o el ácido fumárico. Los monómeros preferidos con grupos de ácido carboxílico son el ácido acrílico, el ácido metacrílico o una mezcla de ellos.

El poli(met)acrilato es reticulable por radiación mediante la irradiación con luz UV. El poli(met)acrilato reticulable por radiación está compuesto por al menos un monómero fotoiniciador copolimerizable etilénicamente insaturado (iv). Un monómero fotoiniciador es un compuesto etilénicamente insaturado y copolimerizable con al menos un grupo fotoiniciador. El adhesivo termofusible contiene preferiblemente de 0,0001 a 0,5 mol, más preferiblemente de 0,0002 a 0,1 mol, y más preferiblemente de 0,003 a 0,01 mol del grupo molecular que actúa como fotoiniciador y se une al polímero por cada 100 g de poli(met)acrilato. El poli(met)acrilato es preferiblemente mayor o igual al 0,1% en peso, preferiblemente mayor o igual al 0,2% en peso, por ejemplo del 0,1 al 10% en peso, del 0,2 al 5% en peso o del 0,5 al 1,5% en peso, de al menos un compuesto copolimerizable etilénicamente insaturado que tenga un grupo fotoiniciador.

El fotoiniciador puede ser, por ejemplo, los denominados divisores α , que son fotoiniciadores en los que se divide un enlace químico de modo que se forman 2 radicales que inician las reacciones posteriores de reticulación o polimerización. Algunos ejemplos son los óxidos de acilfosfina, las hidroxialquilfenonas, los derivados de la benzoína, los derivados del benceno y las dialquiloxiacetofenonas. En particular, pueden ser los denominados abtractores de H, que desprenden un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica, por ejemplo, los fotoiniciadores con un grupo carbonilo. Este grupo carbonilo se desplaza a un enlace C-H para formar un grupo C-C-O-H. En particular, se mencionan aquí la acetofenona, la benzofenona y sus derivados. Ambas clases de fotoiniciadores pueden utilizarse solas o en una mezcla. El monómero fotoiniciador se incorpora a la cadena polimérica, por ejemplo, por copolimerización radical. preferiblemente, el monómero fotoiniciador contiene un grupo acrílico o (met)acrílico para este fin.

La irradiación con luz de alta energía, en particular con luz UV, hace que el fotoiniciador o el grupo fotoiniciador reticule el polímero, preferiblemente mediante una reacción de injerto químico del grupo fotoiniciador con una cadena de polímero u oligómero espacialmente adyacente. En particular, la reticulación puede lograrse insertando un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace C-H adyacente para formar una agrupación -C-C-O-H. El rango de longitudes de onda en el que el grupo fotoiniciador puede activarse, es decir, en el que se encuentra la banda de absorción principal del grupo fotoiniciador, es preferiblemente de 200 a 450 nm, más preferiblemente de 250 a 350 nm, y muy preferiblemente de 250 a 280 nm.

El poli(met)acrilato reticulable por UV puede producirse mediante polimerización radical de monómeros etilénicamente insaturados con copolimerización de al menos un compuesto orgánico radicalmente polimerizable y sensible a la radiación. Los compuestos orgánicos sensibles a la radiación y radicalmente polimerizables se denominan en lo sucesivo fotoiniciadores polimerizables para abreviar. El fotoiniciador polimerizable puede incorporarse a la cadena polimérica de los copolímeros por copolimerización radical. Los fotoiniciadores polimerizables tienen preferiblemente la siguiente estructura básica:

A-X-B,

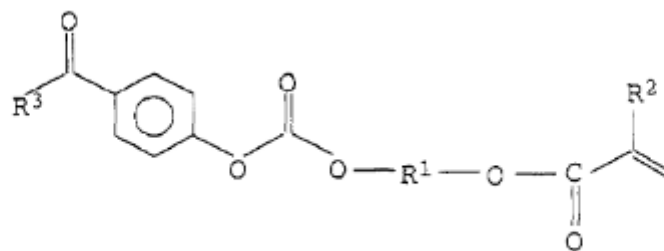
en donde A es un radical orgánico monovalente que preferiblemente tiene un grupo fenona como grupo sensible a la radiación,

X es un grupo éster seleccionado entre $-O-C(=O)-$, $-(C=O)-O-$ y $-O-(C=O)-O-$, y B es un radical orgánico monovalente que contiene un grupo etilénicamente insaturado, radicalmente polimerizable. Los radicales A preferidos son los que contienen al menos un elemento estructural derivado de las fenonas, en particular de las acetofenonas o las benzofenonas. Los restos B preferidos contienen al menos un, preferiblemente exactamente un grupo acrílico o metacrílico.

El grupo etilénicamente insaturado puede estar directamente ligado al grupo X. Del mismo modo, el grupo sensible a la radiación puede estar directamente ligado al grupo X. Sin embargo, también puede haber un grupo espaciador entre el grupo etilénicamente insaturado y el grupo X o entre el grupo sensible a la radiación y el grupo X. El grupo espaciador está situado entre el grupo etilénicamente insaturado y el grupo X. El grupo espaciador puede, por ejemplo, tener un peso molecular de hasta 500, en particular de hasta 300 o 200 g/mol.

Los fotoiniciadores copolimerizables adecuados son los derivados de acetofenona o benzofenona que contienen al menos un grupo etilénicamente insaturado, preferiblemente uno, por ejemplo los descritos en el documento EP 377191 A o EP 1213306 A. El grupo etilénicamente insaturado es preferiblemente un grupo acrílico o metacrílico. El grupo etilénicamente insaturado puede estar ligado directamente al anillo de fenilo del derivado de acetofenona o benzofenona. Generalmente, hay un grupo espaciador entre el anillo de fenilo y el grupo etilénicamente insaturado. El grupo espaciador puede contener hasta 100 átomos de C, por ejemplo.

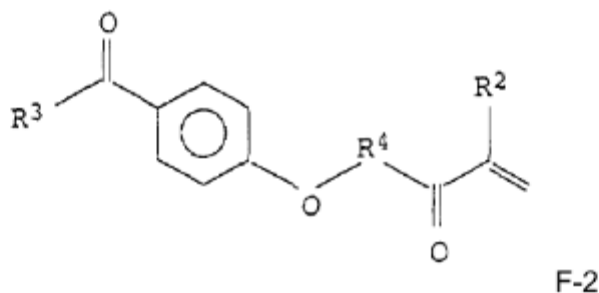
Un grupo preferido X es el grupo carbonato $-O-(C=O)-O-$. Los fotoiniciadores polimerizables preferidos son los compuestos de la fórmula F-1:



F-1

en donde R1 es un radical orgánico que tiene hasta 30 átomos de C, R2 es un átomo de H o un grupo metilo y R3 es un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo alquilo C1-C4. R1 es particularmente preferible un grupo alqueno, especialmente un grupo alqueno C2-C8. R3 es particularmente preferible para un grupo metilo o para un grupo fenilo, muy particularmente preferible para un grupo fenilo.

[0023] Otros derivados de acetofenona y benzofenona adecuados como fotoiniciadores copolimerizables son, por ejemplo, los de la fórmula F-2



en donde R2 y R3 pueden tener el significado anterior y R4 puede representar un enlace simple o $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$, en donde n representa un número entero de 1 a 12.

5 El poli(met)acrilato reticulable por UV puede estar compuesto opcionalmente por al menos otro monómero (v) diferente de los monómeros (i) a (iv). La cantidad de monómeros adicionales (v) utilizados es preferiblemente de 0 a 25% en peso, por ejemplo de 0,1 a 20% en peso, de 0,5 a 15% en peso o de 1 a 10% en peso. Los otros monómeros son compuestos etilénicamente insaturados, copolimerizables, por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contengan hasta 20 átomos de carbono, aromáticos vinílicos que contengan hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contengan de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contengan de 2 a 8 átomos de carbono y 1 ó 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster vinílico del ácido versátil y el acetato de vinilo. Entre los compuestos aromáticos vinílicos adecuados se encuentran el tolueno vinílico, el α - y p-metilestireno, el alfa-butilestireno, el 4-n-butilestireno, el 4-n-decilestireno y, preferiblemente, el estireno. Ejemplos de nitrilos son el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Ejemplos de éteres de vinilo son el metil éter de vinilo o el isobutil éter de vinilo. Se prefieren los éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Los hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos son el butadieno, el isopreno y el cloropreno.

25 Los monómeros adicionales (v) también pueden ser monómeros con grupos polares (monómeros polares). Estos tienen preferiblemente una solubilidad en agua a 21 °C superior a 5 g/litro o superior a 10 g/litro. Los monómeros polares son, por ejemplo, la (met)acrilamida y los monómeros que contienen grupos hidroxilos, especialmente los (met)acrilatos hidroxialquilos C1-C10. Los monómeros preferidos con grupos hidroxilo son los (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, en particular el (met)acrilato de hidroxietilo y el (met)acrilato de hidroxipropilo.

30 Sin embargo, es preferible que los monómeros adicionales (v) no comprendan monómeros que contengan N, o que sean prácticamente inexistentes. Preferiblemente, los monómeros adicionales (v) no comprenden monómeros aromáticos o no los comprenden sustancialmente. El término "no sustancialmente" significa cantidades inferiores al 1% en peso, preferiblemente inferiores o iguales al 0,5% en peso.

35 Un poli(met)acrilato reticulable por radiación preferido según la invención está formado por

- (i) del 25 al 60 % en peso de acrilato de metilo,
- (ii) del 35 al 60% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo que tenga de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, seleccionado del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de propilheptilo y sus mezclas,
- 40 (iii) del 1 al 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o su mezcla,
- (iv) del 0,2 al 5% en peso de al menos un monómero fotoiniciador copolimerizable etilénicamente insaturado; y
- (v) del 0 al 25 % en peso de al menos otro monómero diferente de los monómeros i) a iv).

45 El poli(met)acrilato reticulable por UV tiene una temperatura de transición vítrea antes de la reticulación preferiblemente menor o igual a 10 °C, por ejemplo de -60 a +10 °C, en particular en el rango de -60 a 0 °C, o de -55 °C a -10 °C, particularmente preferiblemente de -55 °C a -15 °C. La temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polímero es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20° C/min).

50 Mediante la llamada ecuación de Fox, el experto en la materia puede identificar de antemano los copolímeros en el rango de Tg adecuado y producirlos de forma selectiva variando convenientemente el tipo y la cantidad de

monómeros. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según la enciclopedia de química técnica de Ullmann, Vol. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) se aplica a la temperatura de transición vítrea de los copolímeros débilmente reticulados como una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en donde $x^1, x^2, \dots, x^n$ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos respectivamente por uno solo de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores T_g de los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en la enciclopedia de química industrial de Ullmann, Vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

El poli(met)acrilato reticulable por UV del adhesivo termofusible tiene preferiblemente un valor K antes de la reticulación mayor o igual a 20, por ejemplo de 30 a 80, particularmente preferible de 40 a 60, medido en tetrahidrofurano (solución al 1%, 21 °C). El valor K según Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad del polímero. La viscosidad se mide con un viscosímetro capilar. Las normas de aplicación se encuentran en la norma DIN EN ISO 1628-1:2012-10.

Los poli(met)acrilatos pueden producirse por copolimerización de los componentes monoméricos utilizando los iniciadores de polimerización habituales y, opcionalmente, reguladores, polimerizando a las temperaturas habituales en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o en solución. Preferiblemente, los poli(met)acrilatos se preparan por polimerización de los monómeros en disolventes orgánicos, en particular en disolventes orgánicos de un intervalo de ebullición de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C, utilizando las cantidades habituales de iniciadores de la polimerización, que es generalmente de 0,01 a 10, en particular de 0,1 a 4% en peso, sobre el peso total de los monómeros. Los polímeros pueden producirse a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas del orden de 70 a 120 °C y a presiones de 0,1 a 100 bares (absolutos), preferiblemente de 0,3 a 10 bares, en presencia de 0,01 a 10% en peso de peróxidos o azoesteres como iniciadores de la polimerización, en base a los monómeros, y en presencia de 0 a 200% en peso de disolventes indiferentes, preferiblemente de 5 a 25% en peso, en base a los monómeros, es decir, por polimerización en solución o en sustancia. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo bajo un vacío creciente, por ejemplo, bajando la presión desde la presión normal (1 bar) hasta 500 mbar (absoluto). Los disolventes son, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes como el metanol, el etanol, el propanol, el butanol, el isobutanol, cetonas como la acetona, la metil etil cetona, la metil isobutil cetona, el acetato de etilo, nitrilos como el acetonitrilo y el benzonitrilo o mezclas de los disolventes mencionados. En una forma de realización preferida, una o más cetonas con un punto de ebullición inferior a 150°C a presión normal (1 bar) se utilizan como disolvente para la polimerización.

Entre los iniciadores de polimerización adecuados se encuentran, por ejemplo, los compuestos azoicos, los peróxidos de cetona y los peróxidos de alquilo, por ejemplo, los peróxidos de acilo como el peróxido de benzoilo, el peróxido de dilauroilo, el peróxido de didecanoilo, el peróxido de isononanoilo, los ésteres de alquilo como el perpivalato de terc-butilo, el tert-Per-2-etilhexanoato de butilo, per-maleinato de terc-butilo, per-isononanoato de terc-butilo, per-benzoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxidos de dialquilo como el peróxido de dicumilo, el peróxido de terc-butilo de cumilo, el peróxido de di-tert-butilo y los peroxodicarbonatos. Además, pueden utilizarse iniciadores azoicos como el 2,2'-azobisisobutironitrilo, el 2,2'-azobis(metilisobutirato) o el 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) como iniciadores.

Para llevar a cabo la polimerización, también pueden añadirse a la mezcla de reacción compuestos que disminuyan el grado de polimerización, denominados reguladores de la polimerización, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Los compuestos adecuados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol, como los mercaptanos, como el mercaptoetanol, el terc-butil mercaptano, el ácido mercaptosuccínico, el éster etilhexílico del ácido tioglicólico, el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o el dodecil mercaptano.

Después de la polimerización en solución, los disolventes pueden separarse opcionalmente bajo presión reducida, trabajando a temperaturas elevadas, por ejemplo en el rango de 100 a 150 °C. Los polímeros pueden utilizarse entonces en un estado libre de disolventes (contenido de disolvente preferiblemente inferior al 2% en peso, en relación con la composición total), es decir, como masas fundidas.

El adhesivo termofusible según la invención comprende al menos un polímero de poliéster alifático. La cantidad utilizada es preferiblemente del 1 al 20 % en peso, y particularmente del 2 al 15 % en peso.

El polímero de poliéster es un compuesto que es líquido a temperatura ambiente (20°C) y tiene una viscosidad dinámica de 500 a 20.000 mPa s, preferiblemente de 1.000 a 10.000 mPa s a 20°C (medida según la norma DIN 51562:1999-01). El índice de acidez de los polímeros de poliéster es preferiblemente inferior o igual a 2 mg KOH/g

(medido según la norma DIN EN ISO 2114:2002-06).

Un polímero de poliéster alifático es un poliéster formado por al menos dos unidades de ácido policarboxílico (preferiblemente ácido dicarboxílico alifático) y al menos dos unidades de poliol alifático (preferiblemente diol alifático).

Preferiblemente, se utilizan poliésteres que se obtienen mediante la reacción de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dihidricos, opcionalmente con el uso conjunto de alcoholes monofuncionales. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden utilizarse los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para producir los poliésteres. Los componentes del ácido dicarboxílico son, por ejemplo, el anhídrido glutárico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico y los ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico y el ácido dodecanedicarboxílico. Los alcoholes bivalentes incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butileno-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanedioles, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en donde x es un número de 1 a 20, de 2 a 10, o preferiblemente de 4 a 8, en donde x es preferiblemente un número par en cada caso. Algunos ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol. Los alcoholes lineales y ramificados con 1 a 15 átomos de C, preferiblemente con 2 a 8 átomos de C, como el etanol, el metanol, el 2-etilhexanol, el 2-propilheptanol, el butanol, el hexanol, el octanol, el iso-nonanol pueden utilizarse como alcoholes monofuncionales.

El polímero de poliéster alifático está estructurado preferiblemente a partir de al menos un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C, y al menos un alcanodiol que tiene de 2 a 10, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C, y un alcano monolítico que tiene de 2 a 10, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C. Se prefiere especialmente un polímero de poliéster alifático de ácido adípico y al menos un alcanodiol con 4 a 8 átomos de C.

Un adhesivo termofusible preferido se caracteriza porque el poli(met)acrilato reticulable por radiación (a) está formado por

- (i) del 25 al 60 % en peso de acrilato de metilo,
- (ii) del 35 al 60% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo que tenga de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, seleccionado del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de propilheptilo y sus mezclas,
- (iii) del 1 al 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o su mezcla,
- (iv) del 0,5 al 4% en peso de al menos un monómero fotoiniciador copolimerizable etilénicamente insaturado; y
- (v) del 0 al 25% en peso de al menos otro monómero diferente de los monómeros i) a iv), en donde

el polímero de poliéster alifático (b) se utiliza en una cantidad del 2 al 20% en peso y está compuesto por al menos un ácido dicarboxílico alifático de 4 a 8 átomos de carbono y al menos un alcanodiol de 4 a 8 átomos de carbono.

El adhesivo termofusible según la invención tiene preferiblemente una viscosidad cero a 130°C de menos de 100 Pa s. Se utiliza en forma fundible y sin disolventes. El disolvente relacionado con la producción puede eliminarse previamente mediante métodos adecuados, preferiblemente hasta un contenido residual inferior al 0,5 % en peso, basado en el contenido de sólidos.

En particular, se consideran los adhesivos sensibles a la presión termofusibles que contienen agua o disolventes orgánicos, por ejemplo, de la polimerización de la solución, a lo sumo en pequeñas cantidades y se aplican desde la masa fundida. Preferiblemente, el adhesivo sensible a la presión termofusible contiene menos de 5 partes en peso, en particular menos de 2 o menos de 1 parte en peso de agua y/o disolventes orgánicos por 100 partes en peso del peso total del polímero adhesivo. Particularmente, es preferible que el adhesivo sensible a la presión termofusible esté sustancialmente libre de agua y disolventes orgánicos.

El adhesivo termofusible puede contener los aditivos habituales, como resinas, plastificantes, antioxidantes, reticulantes, cargas, colorantes, auxiliares de flujo, tackificantes (resinas adhesivas), etc.

Preferiblemente, la composición adhesiva sensible a la presión contiene al menos un tackificante (resinas adhesivas). La cantidad en peso del tackificante es preferiblemente de 2 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 25 partes en peso o de 5 a 20 partes en peso, en base a 100 partes en peso de polímero adhesivo (sólido/sólido). Un tackificante es un aditivo polimérico u oligomérico para polímeros adhesivos o elastómeros en general que aumenta su autoadhesión (tack, autopegado, autoadhesión) para que se adhieran firmemente a las

superficies tras un breve periodo de ligera presión. Los tackificantes son, por ejemplo, resinas naturales, como las resinas de colofonia y sus derivados resultantes de la desproporción o la isomerización, la polimerización, la dimerización, la hidrogenación o las resinas terpénicas. Estos pueden estar en su forma de sal (con, por ejemplo, contraiones (cationes) monovalentes o polivalentes) o, preferiblemente, en su forma esterificada. Los alcoholes utilizados para la esterificación pueden ser monohídricos o polihídricos. Algunos ejemplos son el metanol, el etanodiol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,2,3-propanethiol, el pentaeritritol. Además, se utilizan resinas de hidrocarburos, por ejemplo, resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos basadas en compuestos de CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno. Los tackificantes se conocen, por ejemplo, de Adhesive Age, julio de 1987, páginas 19-23 o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), páginas. 588-592.

Los poliácridatos, que tienen un bajo peso molecular, se utilizan cada vez más como tackificantes. preferiblemente, estos poliácridatos tienen un peso molecular medio M_w inferior a 50.000, en particular inferior a 30.000. Los poliácridatos se componen preferiblemente de al menos un 60%, en particular de al menos un 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo C1-C8. Son adecuados, por ejemplo, los polimerizado y oligómeros de baja molecularidad descritos en el documento WO 2013/117428 que tengan un peso molecular medio en peso inferior a 50.000 y una temperatura de transición vítrea superior o igual a -40°C hasta inferior o igual a 0°C , preferiblemente superior o igual a -35°C hasta inferior o igual a 0°C , que pueden producirse por polimerización en emulsión en presencia de al menos un regulador de peso molecular y que pueden producirse a partir de una mezcla de monómeros que comprenda al menos un 40% en peso de al menos un (met)acrilato de C1 a C20. Los tackificantes preferidos son las resinas de colofonia naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonia están compuestas principalmente por ácido abiético o derivados del mismo.

Para producir los revestimientos adhesivos, los adhesivos sensibles a la presión termofusibles se aplican en forma de masa fundida a un sustrato, por ejemplo a temperaturas de 50 a 160°C , preferiblemente de 80 a 150°C o superiores a 100°C . La cantidad de aplicación del adhesivo sensible a la presión termofusible es preferiblemente de 5 a 50 g/m^2 , más preferiblemente de 10 a 30 g/m^2 .

Se prefieren como sustratos las películas poliméricas, en particular las que contienen plastificantes. Los sustratos adecuados incluyen películas de cloruro de polivinilo. El espesor de la película es preferiblemente de $30\text{ }\mu\text{m}$ a $150\text{ }\mu\text{m}$. Sin embargo, en algunas aplicaciones (por ejemplo, láminas de protección solar para ventanas de automóviles, etiquetas de PVC) se utilizan láminas más finas con un grosor de $20\text{ }\mu\text{m}$ o más o, en el ámbito de la protección de superficies para carrocerías de automóviles, espesores mucho mayores de hasta $350\text{ }\mu\text{m}$. Las películas de cloruro de polivinilo pueden producirse por calandrado (a partir de la masa fundida) o por colada (a partir de la solución). Además de los absorbentes de rayos UV, los estabilizadores, los medios auxiliares de procesamiento y, si es necesario, los pigmentos y las sustancias de relleno, las películas contienen necesariamente plastificantes, ya que el PVC puro es un polímero frágil. Los contenidos típicos de plastificante son del 25 al 50%, pero en aplicaciones especiales son posibles contenidos de plastificante a partir del 10% (películas rígidas) y hasta el 70% (películas altamente flexibles).

Los plastificantes son ciertas sustancias orgánicas líquidas o sólidas, indiferentes, con baja presión de vapor, predominantemente las de tipo éster, que pueden interactuar físicamente con las sustancias de alto contenido polimérico sin reacción química, preferiblemente por su capacidad de disolución e hinchamiento, y formar un sistema homogéneo con ellas. Los plastificantes confieren ciertas propiedades físicas deseadas a las estructuras o revestimientos producidos con ellos, como por ejemplo, la reducción de la temperatura de congelación, el aumento de la capacidad de cambio de forma, el aumento de las propiedades elásticas o la reducción de la dureza. Pertenecen al grupo de los aditivos plásticos. Se introducen en un material para mejorar su capacidad de tratamiento, flexibilidad y capacidad de alargamiento, como en el PVC blando. Los plastificantes preferidos son, por ejemplo, ésteres de ácido ftálico (por ejemplo ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisodecilo; ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dicitlohexilo; ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ésteres mixtos de ftalato de bencilo, butilo, butildecilo y dipentilo, ftalato de bis(2-metoxietilo), ftalato de dicapriló y similares); ésteres de ácido trimelítico y alcoholes (predominantemente) lineales C_6 a C_{11} (por ejemplo, tris(2-etilhexil)trimelato); ésteres acíclicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos (por ejemplo, adipato de dioctilo, adipato de diisodecilo, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, ésteres de ácido decanedioico o azelatos); ésteres de ácidos dicarboxílicos alicíclicos (por ejemplo, ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico de diisononilo), ésteres de ácido fosfórico (por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenil cresilo, fosfato de difenilo, fosfato de tris(2-etilhexilo), fosfato de tris(2-butoxietilo); ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido láctico, plastificantes epoxídicos, bencenosulfonamidas, metilbencenosulfonamidas y similares. Los plastificantes especialmente preferidos son el ciclohexanedicarboxilato de diisononilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de diisononilo y el ftalato de dinonilundecilo. Otros plastificantes preferidos son los llamados plastificantes poliméricos, que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dihidricos, utilizando opcionalmente alcoholes monofuncionales. Los componentes del ácido dicarboxílico son, por ejemplo, el anhídrido glutárico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido fumárico y los ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido adipico, el ácido sebácico y el ácido dodecanedicarboxílico. Los alcoholes bivalentes incluyen el etilenglicol, el propano-1,2-

diol, el propano-1,3-diol, el butano-1,3-diol, el buteno-1,4-diol, el butileno-1,4-diol, el pentano-1,5-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. Neopentil glicol, 2-metil propano-1,3-diol, metil pentanediol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los alcoholes lineales y ramificados con 1-15 átomos de C, preferiblemente 2-8 átomos de C, pueden utilizarse como alcoholes monofuncionales, como el etanol, el metanol, el 2-etilhexanol, el 2-propilheptanol, el butanol, el hexanol, el octanol y el iso-nonanol.

Preferiblemente, los sustratos plastificados son materiales de policloruro de vinilo (PVC, PVC blando). El contenido de plastificante en los sustratos es, por ejemplo, del 10 al 70 % en peso, preferiblemente del 25 al 50 % en peso.

En una forma de realización preferida, el sustrato es una película de PVC plastificado, por ejemplo, una película gráfica de PVC plastificado, producida preferiblemente por calandrado o por colada. En otra realización preferida, el sustrato es una película de PVC plastificada para una etiqueta autoadhesiva producida por calandrado.

Por lo tanto, es también un objeto de la invención utilizar un adhesivo termofusible según la invención en una película gráfica hecha de PVC blando o en una etiqueta autoadhesiva hecha de PVC blando.

También es un objeto de la invención proporcionar una película gráfica autoadhesiva de PVC suave que tenga una capa adhesiva formada por el adhesivo termofusible de la invención.

También es un objeto de la invención proporcionar una etiqueta autoadhesiva hecha de PVC blando con una capa adhesiva formada por el adhesivo termofusible según la invención.

Después de la aplicación a los sustratos, el adhesivo termofusible reticulable por radiación según la invención se irradia con radiación de alta energía, preferiblemente luz UV, en particular radiación UV-C (200-280 nm), para que se produzca la reticulación. Generalmente, los sustratos revestidos se colocan en una cinta transportadora y ésta es guiada frente a una fuente de radiación, por ejemplo, una lámpara UV. El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración e intensidad de la irradiación. Preferiblemente, la energía total de la radiación es de 100 a 1.500 mJ/cm² (relacionada con el rango de longitudes de onda de 250 a 440 nm). Como lámparas UV se pueden utilizar las habituales, por ejemplo, lámparas de mercurio de media presión con una potencia de radiación de 80 a 240 vatios/cm.

Los adhesivos termofusibles según la invención se caracterizan por

- Buena resistencia a los plastificantes
- No hay o sólo hay una ligera disminución de la fuerza adhesiva (cohesión) después de la aplicación a las películas de PVC blandas y el almacenamiento a temperaturas elevadas.
- No hay o sólo hay una ligera disminución de la adherencia (adhesión) después de la aplicación a las películas de PVC blandas y el almacenamiento a temperaturas elevadas.
- Valores de descortezado (adherencia) tras la aplicación a láminas de PVC flexible y el almacenamiento a temperaturas elevadas > 10 N/25 mm.
- Valores de resistencia al cizallamiento (fuerza adhesiva) tras la aplicación a películas de PVC blandas y el almacenamiento a temperaturas elevadas > 15 h.

Ejemplos

Sustancias empleadas:

nBA	Acrilato de n-butilo
2-EHA	Acrilato de 2-etilhexilo
MA	Acrilato de metilo
AS	Ácido acrílico
FI	Monómero fotoiniciador: fotoiniciador polimerizable (solución al 35% en MEK) de la fórmula F-1.
MEK	Metil etil cetona
t-BPPiv	Perpivalato de terc-butilo (solución al 75% en aceite mineral)
Palamoll® 632:	Poliéster de ácido adípico y 1,2-propanediol, viscosidad dinámica del adipato polimérico 2.000 – 3.500 mPa s

Plastomoll® DOA:	Adipato de di-i-octilo; adipato monomérico; viscosidad dinámica 13-15 mPa s (mezcla de adipato de di-n-octilo y adipato de dietilhexilo)
Lutonal® M 40:	Éter metílico de polivinilo
Foral® 85-E:	Ester glicérico de resina de colofonia hidrogenada
acResin® A 260 UV:	Poliacrilato sin MA, de reticulable por UV
acResin® A 204 UV:	Poliacrilato reticulable por UV con un contenido de MA superior al 15 e inferior al 20 % en peso
Polímero 1:	Poli(met)acrilato reticulable por UV de 44 % en peso 2-EHA, 40 % en peso MA, 5 % en peso AS, 10 % en peso MMA, 1 % en peso FI

Producción del polímero 1 (V7)

En un aparato de polimerización que consta de un reactor de vidrio, un condensador de reflujo, un agitador y una entrada de nitrógeno, se introducen 210 g de MEK en una corriente ligera de nitrógeno y se calienta a 80 °C. A continuación, el MEK se somete a reflujo en el reactor. Añadir 25 g de un total de 920 g de una mezcla de monómeros compuesta por 2-EHA, MA, AS, MMA y FI con la composición anterior. Tras alcanzar de nuevo los 80°C, se añaden 1,9 g de una solución iniciadora compuesta por 3,6 g de perpivalato de terc-butilo y 42,3 g de MEK y se polimeriza durante 3 min. A continuación, se añaden los 895 g restantes de mezcla de monómeros y 44 g de solución de iniciador en 3 h. A continuación se eleva la temperatura a 90°C y se añade una solución de 3 g de tert-butil-perpivalato en 28 g de MEK en 30 min. A continuación, se aplica un vacío y se destila el disolvente a un máximo de 135°C y menos de 50 mbar. A continuación, se realiza la desgasificación bajo agitación lenta durante 1h a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en un vaso de PP.

Valor K (1% en THF): 42
Viscosidad cero a 130°C: 51 Pa s

Producción de las mezclas:

V2: 50g de acResin® A 260 UV se calientan a 80°C y se añaden 3,5g de Palamoll® 632 mientras se agita, luego se enfría la mezcla.

Valor K acResin® A 260 UV (1 % en THF): 48-52
Cero viscosidad acResin A 260 UV a 130°C: 30-70 Pa s

V4: calentar 50g de acResin® A 204 UV a 80°C y añadir 2g de Palamoll® 632 sin dejar de remover, luego enfriar la mezcla.

Valor K (1% en THF): 49
Viscosidad cero a 130°C: 37 Pa s

V5: calentar 50g de acResin® A 204 UV a 80°C y añadir 10g de Lutonal® M40 mientras se agita, luego enfriar la mezcla.

Valor K acResin® A 204 UV (1 % en THF): 48-52
AcResin® A 204 UV de viscosidad cero a 130°C: 20-55 Pa s

V6: El polímero se sintetiza como se ha descrito para el polímero 1 (V7), pero antes de aplicar el vacío, la solución se enfría en MEK y se añaden 64,5 g de Palamoll® 632. A continuación, vuelva a procesar como se describe para el polímero 1.

Valor K (1% en THF): 42
Viscosidad cero a 130°C: 40 Pa s

B1: El polímero se sintetiza y se procesa como se describe en V6. A diferencia del V6, la película recubierta se reticula mediante el curado por UV.

B2: El polímero se sintetiza como se ha descrito para el polímero 1, pero antes de aplicar el vacío, la solución se enfría en MEK, y se añaden 64,5 g de Palamoll® 632 y 69 g de Foral® 85-E. A continuación, vuelva a procesar

como se describe para el polímero 1.

Valor K (1% en THF): 42
Viscosidad cero a 130°C: 45 Pa s

V8: calentar 50g de polímero 1 (V7) a 80°C y añadir 3,5g de Plastomoll® DOA mientras se agita, luego enfriar la mezcla.

Valor K (1% en THF): 40
Viscosidad cero a 130°C: 24 Pa s

Medición de la viscosidad cero:

La viscosidad cero es el límite de la función de viscosidad a velocidades de cizallamiento infinitamente bajas. Se mide con un reómetro Anton Paar MCR 100 (software de evaluación US 200) en geometría placa/placa. Las muestras se miden en cizallamiento oscilante a una pequeña amplitud de cizallamiento del 10%. Temperatura 130°C (o como se especifique), rampa de frecuencia angular log 100-0,1 1/s, brecha de medición 0,5 mm, evaluación según Carreau-Gahleitner I, diámetro del sello 25 mm.

Ensayos técnicos de aplicación:

Las mediciones se realizan a temperatura ambiente (20°C) a menos que se indique explícitamente lo contrario.

Los adhesivos sensibles a la presión se calentaron a 120°C y se aplicaron sobre película de PET siliconada a partir de la masa fundida a una tasa de aplicación de 25 g/m² o 15 g/m² (sólo V7) y se irradiaron con luz UVC o sin irradiar (V6). A continuación, la película se transfiere a una película comercial de PVC blando de 100 µm (SK-S-P Transparent de Renolit®) como sustrato. El sustrato recubierto de adhesivo se cortó en tiras de ensayo de 25 mm de ancho. Los ensayos se continuaron inmediatamente o las tiras de ensayo se almacenaron durante otros 3 días a 70°C y 50% de humedad relativa antes de los ensayos para determinar la resistencia al plastificante.

a) Resistencia al descortezado (peel)

Para determinar la resistencia al descortezado, las tiras de ensayo de 25 mm de ancho se pegaron a la superficie de ensayo de acero (acero AFERA) y se laminaron una vez con un rodillo de 1 kg. A continuación, la tira de ensayo se sujetó con un extremo en las mordazas superiores de un aparato de ensayo de tracción-elongación. La tira adhesiva se arrancó de la superficie de ensayo a 300 mm/min en un ángulo de 180°, es decir, la tira adhesiva se dobló y se arrancó en paralelo a la hoja de ensayo y se midió la fuerza necesaria para ello. La medida de la resistencia al descortezado es la fuerza en N/25 mm, que es la media de cinco mediciones. La resistencia al descortezado se determinó 24 horas después de la adhesión. Después de este tiempo, la fuerza adhesiva se ha configurado completamente.

b) Resistencia al cizallamiento (shear)

Para determinar la resistencia al cizallamiento, las tiras de ensayo con un área adherida de 25 x 25 mm se adhirieron a láminas de acero (acero AFERA), se laminaron una vez con un rodillo pesado de 1 kg y, a continuación, se cargaron con un peso de 1 kg mientras estaban colgadas. La resistencia al cizallamiento (cohesión) se determinó en condiciones climáticas estándar (23°C; 50% de humedad relativa). La medida de la resistencia al cizallamiento es el tiempo en horas hasta que el peso se desprende. Se tomó la media de cinco mediciones en cada caso.

Tabla 1: Adhesivos termofusibles de curado por UV

Ejemplo	Poli(met)acrilato reticulable por UV	Aditivo
V1	acResin® A 260 UV	-
V2	acResin® A 260 UV	7 % en peso Palamoll 632
V3	acResin® A 204 UV	-
V4	acResin® A 204 UV	4 % en peso Palamoll 632
V5	acResin® A 204 UV	20 % en peso Lutonal M 40

Ejemplo	Poli(met)acrilato reticulable por UV	Aditivo
V6	Polímero 1	7 % en peso Palamoll 632
V7	Polímero 1	-
B1	Polímero 1	7 % en peso Palamoll 632
B2	Polímero 1	7 % en peso Palamoll 632 7,5 % en peso Foral 85E
V8	Polímero 1	7 % en peso Plastomoll DOA

Tabla 2: Resultados de los ensayos

Ejemplo	Irradiación, dosis de UVC	Acero peel 24h [N/25mm]		Acero shear 1h; 25x25mm, 1kg [h]	
		antes del almacenamiento	después de 3d/70°C	antes del almacenamiento	después de 3d/70°C
V1	20 mJ/cm ²	16	10	28	5
V2	20 mJ/cm ²	14	10	13	4
V3	20 mJ/cm ²	12	6	>50	11
V4	20 mJ/cm ²	12	6	35	10
V5	10 mJ/cm ²	24	9	38	4
V6	-	27	24	1	0,2
V7	10 mJ/cm ² , (15 g/m ²)	23	13	>50	23
B1	20 mJ/cm ²	20	18	>50	>50
B2	20 mJ/cm ²	25	18	>50	38
V8	20 mJ/cm ²	15	9	>50	31
V1 a V8: ensayos de comparación; B1 a B2: según la invención					

5

Se prefieren los siguientes valores de adhesión:

24 horas de descortezado después de 3d/70°C	menos del 50% de caída y > 10 N/25 mm
1h de cizallamiento después de 3d/70°C	menos del 50% de caída y > 15 h

Los resultados muestran:

10

V1	Valor de cohesión demasiado bajo, caída de cohesión (cizallamiento) > 50%
V2	Valor de cohesión demasiado bajo, caída de cohesión (cizallamiento) > 50%
V3	Caída del valor de descortezado a un valor demasiado bajo, caída de la cohesión (cizallamiento) > 50%
V4	Caída del valor de descortezado a un valor demasiado bajo, caída de la cohesión (cizallamiento) > 50%
V5	Caída del valor de descortezado y caída de cohesión > 50%
V6	No hay cohesión
V7	Caída de cohesión (cizallamiento) > 50%
B1	Según la invención
B2	Según la invención
V8	Valores de descortezado demasiado bajos

Los resultados muestran que un polímero sin MA (V1 y V2) tiene una resistencia demasiado baja al plastificante, tanto con como sin la mezcla de plastificante, como lo demuestra la caída de más del 50% de los valores de cohesión. Un polímero con un contenido de MA inferior al 20% (V3) muestra valores de descortezado demasiado

15

bajos después del almacenamiento. La adición de plastificante (V4) no aumenta los valores de descortezado de la forma deseada. Además, ambas muestras muestran una disminución demasiado fuerte de la cohesión después del almacenamiento (resistencia al plastificado demasiado baja). La adición de éteres de polivinilo (V5) tampoco mejora la resistencia a los plastificantes. Una composición según la invención, pero sin reticulación mediante curado por UV (V6), da lugar a valores de cohesión muy bajos incluso antes del almacenamiento. Sin embargo, si se reticula, se puede conseguir un sistema adhesivo sensible a la presión tanto con adhesivo adicional (B2) como sin adhesivo adicional (B1) que cumpla con las exigencias requeridas en cuanto a valores de adhesión y resistencia a los plastificantes. El polímero puro sin plastificantes (V7) no cumple los requisitos de resistencia a los plastificantes en lo que respecta a los valores de cizallamiento tras el almacenamiento. La sustitución del plastificante polimérico por un plastificante monomérico (V8) conduce a valores de descortezado demasiado bajos.

REIVINDICACIONES

1.- Adhesivo termofusible de curado por UV, que contiene

(a) al menos un poli(met)acrilato reticulable por UV formado por

- (i) al menos un 20 % en peso de acrilato de metilo,
- (ii) al menos un (met)acrilato de alquilo que tenga de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo,
- (iii) al menos un monómero etilénicamente insaturado que tenga al menos un grupo ácido,
- (iv) al menos un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, y
- (v) opcionalmente, al menos otro monómero distinto de los monómeros i) a iv), y

(b) al menos un polímero de poliéster alifático que tenga una viscosidad dinámica a 20°C, medida según la norma DIN 51562:1999-01, de 500 a 20.000 mPa s.

2.- Adhesivo termofusible según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por UV antes de la reticulación tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 10°C, preferiblemente de -60 a +10°C, determinándose la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido como la denominada temperatura del punto medio al evaluar la segunda curva de calentamiento y una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

3.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por UV antes de la reticulación tiene un valor K de al menos 20, preferiblemente de 30 a 80, medido en tetrahidrofurano como solución al 1% a 21°C.

4.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero de poliéster alifático se utiliza en una cantidad del 1 al 20% en peso, en relación con el poli(met)acrilato reticulable por UV.

5.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero de poliéster alifático está compuesto por al menos un ácido dicarboxílico alifático que tiene de 3 a 10, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C y al menos un alcanodiol que tiene de 2 a 10, preferiblemente de 4 a 8 átomos de C.

6.- Adhesivo termofusible según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polímero de poliéster alifático está compuesto por ácido adípico y al menos un alcanodiol de 4 a 8 átomos de C.

7.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación está formado de 25 a 60% en peso de acrilato de metilo.

8.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación está formado al menos en un 30 % en peso por (met)acrilatos de alquilo (ii) de C4 a C10, preferiblemente seleccionados entre acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilo.

9.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación está formado de 0,1 a 30% en peso del monómero etilénicamente insaturado (iii) que tiene al menos un grupo ácido, preferiblemente de 1 a 15% en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de ellos.

10.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero fotoiniciador (iv) está copolimerizado en el poli(met)acrilato reticulable por radiación en una cantidad mayor o igual al 0,1 % en peso, preferiblemente mayor o igual al 0,2 % en peso y hasta el 5 % en peso.

11.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación se forma en una proporción de 0 a 25% en peso a partir de al menos un monómero adicional (v) diferente de los monómeros (i) a (iv).

12.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros adicionales (v) no comprenden monómeros que contengan N ni monómeros aromáticos.

13.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación (a) está formado por

- (i) del 25 al 60 % en peso de acrilato de metilo,
- (ii) del 35 al 60% en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo que tenga de 4 a 18 átomos de carbono

en el grupo alquilo, seleccionado del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de propilheptilo y sus mezclas,

(iii) del 1 al 10 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o su mezcla,

(iv) del 0,2 al 5% en peso de al menos un monómero fotoiniciador copolimerizable etilénicamente insaturado; y

(v) del 0 al 25% en peso de al menos otro monómero diferente de los monómeros i) a iv), en donde

el polímero de poliéster alifático (b) se utiliza en una cantidad del 1 al 20% en peso y está compuesto por al menos un ácido dicarboxílico alifático de 4 a 8 átomos de carbono y al menos un alcanodiol de 4 a 8 átomos de carbono.

14.- Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se incluye al menos un adhesivo, preferiblemente en una cantidad de 2 a 25 partes en peso, en base a 100 partes en peso del poli(met)acrilato reticulable por UV.

15.- Utilización de un adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores sobre una película gráfica de PVC blando o sobre una etiqueta de PVC blando.

16.- Utilización según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el PVC flexible contiene plastificantes compatibles con el PVC en una cantidad del 10 al 70% en peso y los plastificantes se seleccionan entre ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido trimelítico y alcoholes lineales o predominantemente lineales de C₆ a C₁₁; ésteres de ácidos dicarboxílicos acíclicos, ésteres de ácidos dicarboxílicos alicíclicos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido láctico, plastificantes epoxídicos, bencenosulfonamidas, metilbencenosulfonamidas; plastificantes poliméricos obtenidos por reacción de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dihidricos, opcionalmente con la utilización conjunta de alcoholes monofuncionales.

17.- Película gráfica autoadhesiva de PVC blando o etiqueta autoadhesiva de PVC blando, cada una de las cuales tiene una capa adhesiva formada por el adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 1 a 14.

18.- Película o etiqueta gráfica según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** la cantidad de aplicación del adhesivo termofusible es de 5 a 50 g/m².