

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 708**

51 Int. Cl.:
C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09167798 .9**
- 96 Fecha de presentación: **13.08.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2166057**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2010**

54 Título: **Composición adhesiva para artículos autoadhesivos desprendibles, a base de polímeros adhesivos y nanopartículas orgánicas**

30 Prioridad:
26.08.2008 EP 08162983

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
Diehl, Heiko;
Dragon, Andree y
Schöcker, Petra

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 708 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición adhesiva para artículos autoadhesivos desprendibles, a base de polímeros adhesivos y nanopartículas orgánicas

5 La invención se refiere a una composición adhesiva con contenido de un primer polímero orgánico, que forma película, con temperatura de transición vítrea baja, y un segundo polímero orgánico, en nanopartículas, que no forma película, con una temperatura de transición vítrea, así como a artículos recubiertos con esta composición, autoadhesivos, preferiblemente desprendibles.

10 Para muchas aplicaciones se desean artículos autoadhesivos como, por ejemplo, etiquetas, láminas y cintas, las cuales pueden retirarse fácilmente más tarde del sustrato. Los artículos autoadhesivos pueden tener una buena adherencia hacia el sustrato por un lado, por otro lado, después de retirarse las etiquetas, las cintas o las láminas del sustrato no deben quedar residuos sobre el sustrato. Artículos autoadhesivos conocidos tienen un pegamento. En muchos pegamentos, la pegajosidad inicial ya es demasiado alta para una fácil capacidad de desprenderse o puede llegar a un incremento temporal de la pegajosidad, de tal modo que después de un tiempo más largo, el artículo ya no puede retirarse fácilmente del sustrato o después de retirar quedan con mucha frecuencia residuos indeseados sobre el sustrato.

15 Se conocen artículos autoadhesivos, desprendibles, en los que la pegajosidad reducida y la capacidad de desprenderse se logran mediante adición de partículas inorgánicas, en forma de micropartículas, por ejemplo partículas de gel de sílice. Estas partículas son abrasivas y pueden conducir a un desgaste elevado de aparatos durante la producción. Además, se requiere un gasto elevado para la estabilización puesto que las partículas pueden depositarse fácilmente en dispersiones acuosas.

20 En la WO 2006/025957 se describen dispersiones de resina con distribución multi-modal de tamaños de partícula. Las temperaturas de ablandamiento de las resinas pueden encontrarse en el rango de 30 a 160°C. De la EP 1371704 y de la EP 1371705 se conocen dispersiones con contenido de nanopartículas poliméricas. De la tabla del ejemplo 2 de la EP 1371705 se deduce que una adición de las nanopartículas poliméricas allí usadas conduce a una difícil capacidad de desprenderse (valores altos de peel value (valor de pelado)). En la EP 1245587 se describen composiciones de recubrimiento que contienen nanopartículas poliméricas. Temperaturas de transición vítrea preferidas de las nanopartículas poliméricas son menores de 25°C. De la WO 2003/072654 se conocen composiciones adhesivas que además de un polímero adhesivo contiene una dispersión de cera de polietileno dispersada. El polietileno forma una película con el polímero adhesivo y conduce a un pegado más fuerte, lo cual se hace perceptible por una resistencia al cizallamiento más grande y una resistencia al pelado más grande.

25 Era objetivo de la presente invención proporcionar una composición adhesiva, en cuyo caso la pegajosidad se disminuyera tanto que los artículos recubiertos con la misma fueran fácilmente desprendibles después de su pegado. En lo posible, la fácil capacidad de desprenderse no debía perjudicarse en este caso por una pegajosidad que se incrementara con el tiempo. Sin embargo, la pegajosidad inicial (quick stick) debía ser suficientemente alta.

30 Es objeto de la invención una composición adhesiva que contiene en un solvente al menos un primer polímero orgánico y al menos un segundo polímero orgánico diferente del primero, en cuyo caso la temperaturas de transición vítrea de los polímeros se diferencian en al menos 50°C y

(a) el primer polímero es un polímero adhesivo que tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual a 0°C y al aplicar la composición sobre un sustrato y secar a continuación, forma una película, y

35 (b) el segundo polímero en la composición se presenta como nanopartículas sólidas, dispersas, que tienen un tamaño promedio de partículas de menos o igual a 50 nm y una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C y al aplicar la composición sobre un sustrato y secar a continuación, no forma película.

40 También son objeto de la invención artículos autoadhesivos cuya superficie respectiva está recubierta, al menos parcialmente, con una composición adhesiva de acuerdo con la invención. También son objeto de la invención los sustratos equipados con los artículos autoadhesivos de la invención.

45 También es objeto de la invención el uso de partículas poliméricas orgánicas con un tamaño promedio de partícula menor o igual a 50 nm y una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C para la producción de artículos autoadhesivos, desprendibles.

50 En lo sucesivo, la denominación (met)acrilato y denominaciones similares se usa como notación abreviada para "acrilato o metacrilato". Como solventes se entienden materiales vehículos, líquidos a temperatura ambiente (20°C), en los que se disuelven los polímeros o se presentan en forma dispersa. Particularmente se prefiere agua.

55 La composición contiene al menos un primer polímero orgánico. Este polímero es adhesivo, es decir que está en capacidad de unir piezas de trabajo sin que las mismas piezas de trabajo cambien de manera apreciable, en cuyo caso se determina la consistencia de las piezas de trabajo unidad por fuerzas de adhesión (fuerzas de atracción entre adhesivo y pieza de trabajo) y cohesión (consistencia interna del adhesivo). Primeros polímeros preferidos

pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). Particularmente se prefieren polímeros en emulsión, es decir los productos de reacción de la polimerización de los monómeros en dispersión acuosa.

5 El primer polímero se compone preferiblemente de al menos 40 % en peso o de al menos 60 % en peso, o de al menos 80 % en peso, particularmente preferible de al menos 90 % en peso de los así llamados monómeros principales. Los monómeros principales se seleccionan preferentemente de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

10 Monómeros adecuados son, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo con un residuo de alquilo de C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas las mezclas de los (met)acrilatos de alquilo. 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, versatato de vinilo y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran viniltolueno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo con compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferible cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter de vinilmetilo o éter de vinilisobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Hidrocarburos adecuados con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos son, por ejemplo, butadieno, isopreno y cloropreno.

20 Como monómeros principales se prefieren acrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀ y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₁₀, principalmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₈, aromáticos de vinilo, principalmente estireno e hidrocarburos con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos, principalmente butadieno y mezclas de estos monómeros. Muy particularmente se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno, butadieno así como mezclas de estos monómeros.

25 Además de los monómeros principales el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico. El contenido de monómeros ácidos en el polímero puede ser, por ejemplo, de 0 a 10 % en peso, principalmente de 0,05 a 5 % en peso, respecto del polímero. Los grupos ácidos pueden estar presentes en forma de sus sales. Otros monómeros son también, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀ o (met)acrilamida. Además, como otros monómeros pueden mencionarse mono.(met)acrilatos de feniloxietilglicol, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilatos de aminoalquilo como, por ejemplo, (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los grupos alquilo tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de C. Como otros monómeros también pueden mencionarse monómeros que se entrecruzan. Los otros monómeros se emplean en general en cantidades inferiores, su participación se encuentra en total preferentemente por debajo de 10 % en peso, principalmente por debajo de 5 % en peso.

30 Principalmente, el polímero se compone en al menos 60 % en peso, particularmente preferible en al menos 80 % en peso y muy particularmente preferible en al menos 90 o en al menos 95 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀. Otro polímero preferido es un copolímero de butadieno/estireno.

35 El tipo y la cantidad de los monómeros, o las proporciones de diferentes comonómeros entre sí, son en este caso tales que la temperatura de transición vítrea del primer polímero es menor o igual a 0°C, o menor o igual a -10°C o menor o igual -20°C, por ejemplo de -60 a -10°C o de -60 a -20°C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse según métodos usuales como Differential Scanning Calorimetric (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la llamada "midpoint temperature").

40 La preparación de los polímeros en emulsión se efectúa mediante polimerización en emulsión usando emulsionantes y/o coloides de protección o estabilizantes como sustancias tensioactivas. Como sustancias tensioactivas se emplean exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular se encuentra por debajo de 2000 g/mol, a diferencia de los coloides de protección. Como sustancias tensioactivas se usan preferentemente emulsionantes aniónicos y no iónicos. Emulsionantes habituales son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₉), así como sales de álcali y de amonio de sulfatos de alquilo (residuo de alquilo: C₈ a C₁₂), de alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈), de alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (residuo de alquilo: C₉ a C₁₈). Productos comerciales de emulsionantes adecuados son, por ejemplo, Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekaniil® 904 S, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

La polimerización en emulsión puede iniciarse con iniciadores solubles en agua. Iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. Como iniciador también son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores red-ox se componen al menos de un agente de reducción inorgánico, en la mayoría de las veces, y de un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya mencionados previamente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino del ácido sulfúrico, como por ejemplo sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales de metal alcalino del ácido disulfúrico como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, como bisulfito de acetona o agentes de reducción como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores red-ox pueden usarse, usando conjuntamente compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varias valencias. Sistemas iniciadores red-ox son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na. Los compuestos individuales, por ejemplo el componente de reducción, también pueden ser mezclas; por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. También pueden usarse varios iniciadores, diferentes, en la polimerización en emulsión.

En la polimerización pueden emplearse reguladores de peso molecular, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. De esta manera puede reducirse la masa molar del polímero en emulsión. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol, tal como ter.-butilmercaptano, tioglicolato de etilacrilato, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o ter.-dodecilmercaptano.

El medio de polimerización puede componerse tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, tales como metanol. Se usa preferentemente solo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto en un proceso por tandas, como también en forma de un proceso por tandas, alimentado, que incluye procedimientos por etapas o en gradientes. Se prefiere el proceso por tandas alimentado, en el que se carga una parte de la formulación para polimerización, se calienta a la temperatura de polimerización, se inicia la polimerización y a continuación a la zona de polimerización se introduce el resto de la formulación para la polimerización, mientras se mantiene la polimerización: continuamente, por etapas o superponiendo un gradiente de concentración. En la polimerización también puede cargarse previamente una semilla de polímero, por ejemplo, para ajustar mejor los tamaños de partículas.

En el caso de la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, por lo regular con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferible de 20 a 70 % en peso o de 40 a 70 % en peso. En una forma de realización la dispersión o el adhesivo contienen al menos 60 % en peso del primero polímero dispersado. Para poder lograr contenidos de sólidos > 60 % en peso, deberían establecerse tamaños de partículas bi- o multimodales, puesto que de otra manera la viscosidad es demasiado alta y la dispersión ya no es manejable. La producción de una nueva generación de partículas puede efectuarse, por ejemplo, adicionando semilla antes o durante la polimerización en emulsión, adicionando cantidades excesivas de emulsionante o adicionando miniemulsiones. Otra ventaja que va asociada con la baja viscosidad, en el caso de un alto contenido de sólido, es el comportamiento mejorado de recubrimiento a altos contenidos de sólido, la producción de una o varias generaciones nuevas de partículas puede efectuarse en cualquier punto del tiempo. Depende de una distribución de tamaños de partícula destinada para una viscosidad baja.

Otro grupo de polímeros adhesivos que pueden emplearse de acuerdo con la invención como primer polímero son los poliuretanos adhesivos. Se considera preferentemente un poliuretano que se compone preponderantemente de poliisocianatos, principalmente diisocianatos, y, como co-reactivos, poliéster-dioles, poliéter-dioles o sus mezclas. El poliuretano se compone preferentemente en al menos 40 % en peso, particularmente preferible en al menos 60 % en peso y muy particularmente preferible en al menos 80 % en peso de diisocianatos, poliéter-dioles y/o poliéster-dioles. El poliuretano contiene preferiblemente poliésterdioles en una cantidad de más de 10 % en peso, particularmente preferible de más de 30 % en peso, principalmente de más de 40 % en peso o mayor a 50 % en peso, muy particularmente preferible mayor a 60 % en peso, respecto del poliuretano. Principalmente se usan poliéster-dioles como componentes de síntesis. Si se usan poliéster-dioles en mezcla con poliéter-dioles, la mezcla de poliéster- y poliéter-dioles contiene preferentemente al menos 50 % molar, particularmente preferible al menos 80 % molar, muy particularmente preferible 100 % molar de poliéster-dioles.

El poliuretano tienen preferentemente un punto de fusión mayor a 30 °C, principalmente mayor a 40 °C, particularmente preferible mayor a 50 °C o también mayor a 60 o mayor a 70 °C; en general, el punto de fusión no es mayor a 150 °C, principalmente no mayor a 100 °C. El punto de fusión se encuentra, por lo tanto, principalmente en un rango de 30 a 150 °C, particularmente preferible de 40 a 150, y muy particularmente preferible de 30 a 100 °C y principalmente de 50 a 80 °C. El poliuretano tiene preferentemente una entalpía de fusión de más de 20 J/g. La medición del punto de fusión y de la entalpía de fusión se efectúa en tal caso de acuerdo con el método Differential Scanning Calorimetry. La medición se efectúa en películas de poliuretano de un espesor de 200 µm, que se secan antes de la medición en una estufa de secado por aire circulante a 40 °C por 72 horas. Para el procesamiento de la medición se envasaron aproximadamente 13 mg del poliuretano en cacerolitas. Las cacerolitas se sellan, las

muestras se calientan a 120 °C, se enfrían a 20 K/min y se condicionan por 20 horas a 20 °C. Las muestras preparadas de esta manera se miden de acuerdo con el método DSC según la DIN 53765, en cuyo caso la muestra se calienta a 20 K/min. Como temperatura de fusión se evalúa como el pico de temperatura según DIN 53765, se determina la entalpía de fusión como en el gráfico 4 de la DIN 53765.

5 En total, el poliuretano se compone preferentemente de:

a) Diisocianatos,

b) Dioles, de los cuales

b1) 10 a 100 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), tienen un peso molecular de 500 a 5000 g/mol,

b2) 0 a 90 % molar, respecto de la cantidad total de los dioles (b), tienen un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

10 c) Monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, los cuales adicionalmente tienen al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, por lo cual se produce la dispersabilidad en agua de los poliuretanos,

d) Opcionalmente otros compuestos polivalentes, diferentes de los monómeros (a) a (c), con grupos reactivos que son grupos hidroxilo de alcohol, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y

15 e) opcionalmente compuestos monovalentes, diferentes de los monómeros (a) a (d), con un grupo reactivo que es un grupo hidroxilo de alcohol, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

Como monómeros (a) pueden mencionarse principalmente diisocianatos $X(NCO)_2$, en cuyo caso X representa un residuo de hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un residuo de hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un residuo de hidrocarburo arilalifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de isocianatos de este tipo son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), así como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans así como las mezclas que se componen de estos compuestos. Diisocianatos de este tipo pueden obtenerse en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son particularmente importantes las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, principalmente es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como diisocianato de hexametileno o IPDI, en cuyo caso la proporción de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a los aromáticos es de 4 : 1 hasta 1 : 4.

Para la síntesis de los poliuretanos, como compuestos también pueden emplearse, aparte de los isocianatos previamente mencionados, isocianatos que además de grupos isocianato libres tienen otros grupos isocianato tapados, por ejemplo grupos uretdiona.

En vista de la buena formación de película y buena elasticidad, como dioles (b) se consideran de manera predominante dioles (b1) de alto peso molecular, los cuales tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, preferentemente de cerca de 1000 a 3000 g/mol. Se trata del peso molar promedio en número Mn. Mn resulta de la determinación de la cantidad de grupos extremos (número de OH). Los dioles (b1) pueden ser poliéster-poliolios que se conocen, por ejemplo, de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia Ullmann de la química industrial), 4. Edición, volumen 19, páginas 62 a 65. Preferiblemente se usan poliéster-poliolios que se obtienen por reacción de alcoholes bihidricos con ácidos carboxílicos dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también pueden usarse los respectivos anhídridos de ácidos policarboxílicos o respectivos ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliéster-poliolios. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y opcionalmente, por ejemplo, estar sustituidos por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Como ejemplos de estos pueden mencionarse: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $HOOC-(CH_2)_n-COOH$, en cuyo caso n es un número de 1 a 20, preferible un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico, ácido sebáico y ácido dodecandicarboxílico.

Como alcoholes polihídricos se consideran, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropan-1,3-diol, metilpentandioles, además también dietilenglicol, trietilenglicol,

tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en cuyo caso x es un número de 1 a 20, preferible un número par de 2 a 20. Ejemplos de estos son etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

- 5 También se toman en consideración policarbonat-dioles, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular, mencionados como componentes de síntesis para los poliéster-poliol.

Opcionalmente, también pueden usarse conjuntamente poliéster-dioles a base de lactona, en cuyo caso se trata de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferible productos de adición de lactonas, que tienen grupos hidroxilo ubicados en los extremos, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se considera preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en cuyo caso z es un número de 1 a 20 y un átomo H de una unidad de metileno también puede sustituirse por un residuo de alquilo de C_1 a C_4 . Ejemplos son ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos de bajo peso molecular mencionados como componentes de síntesis para los poliéster-poliol. Los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona son particularmente preferidos. También pueden emplearse poliéster-dioles o poliéter-dioles inferiores como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas, también pueden emplearse los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

20 Poliéter-dioles pueden obtenerse principalmente por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos, opcionalmente en mezcla o sucesivamente, a los componentes iniciadores con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Particularmente se prefieren poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000, y ante todo de 500 a 4500.

Entre los compuestos incluidos en b1) están solo poliéter-dioles que se componen en menos de 20 % en peso de óxido de etileno. Poliéter-dioles con al menos 20 % en peso son poliéter-dioles hidrófilos, que se cuentan entre los monómeros c). Opcionalmente también pueden usarse conjuntamente polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo ubicados en los extremos, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, ésteres α,ω -dihidroxipolimetacrílicos o ésteres α,ω -dihidroxipoliacrílicos como monómeros (c1). Tales compuestos se conocen, por ejemplo, de la EP-A 622 378. Otros poliols adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Preferiblemente, al menos 30 % molar, particularmente preferible al menos 70 % molar de los dioles b1) son poliéster-dioles. Como dioles b1) particularmente se emplean exclusivamente poliéster-dioles.

35 La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden incrementarse si como dioles b), además de los dioles (b1), se emplean además dioles (b2) de bajo peso molecular, que tienen un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Como monómeros (b2) se emplean ante todo los componentes de síntesis de los alcandioles de cadena corta mencionados para la preparación de los poliéster-poliol, en cuyo caso se prefieren los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de O, así como pentan-1,5-diol y neopentilglicol. Como dioles b2) se toman en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentandioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en cuyo caso x es un número de 1 a 20, preferible un número par de 2 a 20. Ejemplos de éstos son etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Más se prefiere neopentilglicol.

La participación de los dioles (b1), respecto de la cantidad total de los dioles (b) es preferiblemente de 10 a 100 % molar y la participación de los monómeros (b2), respecto de la cantidad total de los dioles (b) es de 0 a 90 % molar. Particularmente preferible, la proporción de los dioles (b1) a los monómeros (b2) es de 0,1 : 1 hasta 5:1, particularmente preferible 0,2 : 1 a 2 : 1.

50 Para lograr la dispersabilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen como componente de síntesis preferentemente monómeros (c) diferentes de los componentes (a), (b) y (d), que tienen al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y además al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede convertirse en un grupo hidrófilo. En el texto a continuación, el término "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" se abrevian "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos esencialmente más lento que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la síntesis de la cadena principal del polímero. El contenido de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) se calcula en general de tal modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e), sea de 30 a 1000, preferible de 50 a 500 y particularmente preferible de 80 a 300 mmol/kg. Los grupos

(potencialmente) hidrófilos pueden ser grupos no iónicos o preferiblemente grupos (potencialmente) hidrófilos iónicos.

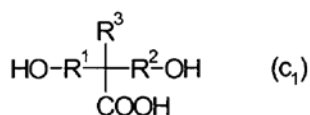
Como grupos hidrófilos no iónicos se consideran principalmente polietilenglicol-éteres de preferentemente 5 a 100, preferible 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de poli(óxido de etileno) es en general de 0 a 10, preferible de 0 a 6 % en peso, respecto de la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e). Monómeros preferidos con grupo hidrófilos no iónicos son poli(óxido de etileno)dioles con al menos 20 % en peso de óxido de etileno, poli(óxido de etileno)monooles así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que tienen un residuo de polietilenglicol esterificado ubicado en el extremo. Diisocianatos de este tipo, así como métodos para su preparación, se indican en los documentos patente US-A 3,905,929 y US-A 3,920,598.

Grupos iónicos hidrófilos son, ante todo, grupos aniónicos como el grupo sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio, principalmente grupos amino terciarios protonizados o grupos de amonio cuaternarios. Grupos potencialmente hidrófilos iónicos son, ante todo, los que pueden transformarse en los grupos hidrófilos iónicos arriba mencionados mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o cuaternización, es decir, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Monómeros (potencialmente) iónicos (c) se describen detalladamente, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (enciclopedia Ullmann de química industrial), 4. Edición, volumen 19, páginas 311-313 y, por ejemplo, en la DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c) de particular importancia pueden mencionarse, ante todo, los monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, en cuyo caso los residuos de alquilo y las unidades de alcandiilo de estas aminas terciarias se componen, independientemente entre sí, de 1 a 6 átomos de carbono. Además, se toman en consideración poliéteres que tienen átomos de nitrógeno terciarios, preferentemente con dos grupos hidroxilo ubicados en los extremos, tal como pueden obtenerse de manera usual, por ejemplo mediante alcoxilación de aminas que tienen dos átomos de hidrógeno enlazados en el nitrógeno de amina, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Poliéteres de este tipo tienen en general un peso molar que se encuentra entre 500 y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se convierten en las sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halohídricos, o ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes de cuaternización adecuados como haluros de alquilo de C₁ a C₆ o haluros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se consideran usualmente ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos, los cuales tienen al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, ante todo con 3 a 10 átomos de carbono, tal como también se describen en la US-A 3,412,054.

Principalmente se prefieren compuestos de la fórmula general (c1)



en la cual R¹ y R² representan una (unidad) de alcandiilo de C₁ a C₄ y R³ representa una unidad alquilo de C₁ a C₄ y se prefiere, ante todo, ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Además, son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos como ácido 2,3-dihidroxiopropanfosfónico.

De otra manera son adecuados compuestos de dihidroxilo con un peso molecular por encima de 500 a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato que se conocen de la DE-A 39 11 827. Pueden obtenerse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentantetracarboxílico en proporción molar 2 : 1 hasta 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como compuestos de dihidroxilo principalmente son adecuados los monómeros (b2) descritos como alargadores de cadena y los dioles (b1).

Como monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos se consideran ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina o los productos de adición de aminas diprimarias alifáticas a ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β-insaturados, mencionados en la DE-A 20 34 479. Compuestos particularmente preferidos son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetancarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetansulfónico o las correspondientes sales de álcali, en cuyo caso particularmente se prefiere Na como contraión. Además, particularmente se prefieren los productos de adición de las diaminas diprimarias alifáticas arriba mencionadas al ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico como se describen, por ejemplo, en la DE-B 1 954 090.

Siempre que se empleen monómeros con grupos potencialmente iónicos, su transformación a la forma iónica puede efectuarse antes, durante, aunque preferiblemente después de la poliadición de isocianato, puesto que los

monómeros iónicos con frecuencia solo se disuelven difícilmente en la mezcla de reacción. Los agentes de neutralización son, por ejemplo, amoniaco, NaOH, trietanolamina (TEA) triisopropilamina (TIPA) o morfolina, o sus derivados. Los grupos carboxilato o sulfonato se encuentran presentes de manera particularmente preferida en forma de sus sales con un ión de metal alcalino o un ión de amonio como contra-ión. El poliuretano contiene preferentemente grupos aniónicos, principalmente grupos sulfonato y particularmente preferible grupos carboxilato.

Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y que opcionalmente también son componentes del poliuretano, sirven en general para la reticulación o la elongación de la cadena. En general, son alcoholes no fenólicos con una funcionalidad mayor a 2, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, así como compuestos que además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos tienen uno o más grupos amino primarios o secundarios. Los alcoholes con una funcionalidad mayor a 2, que pueden servir para establecer cierto grado de reticulación o de ramificación, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcares. Además, también se consideran monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, tienen otro grupo reactivo frente a los isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

Poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se emplean ante todo cuando el alargamiento de cadena o la reticulación debe tener lugar en presencia de agua ya que las aminas por lo regular reaccionan con isocianatos más rápido que los alcoholes o el agua. Esto se requiere con frecuencia si se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con peso molar alto. En tales casos se procede de tal manera que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, éstos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se alargan en cadena o se reticulan adicionando compuestos con varios grupos amino reactivos frente a los isocianatos. Aminas adecuadas para este propósito son en general aminas polifuncionales del rango de peso molar de 32 a 500 g/mol, preferentemente de 60 a 300 g/mol, las cuales contienen al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Ejemplos de estos son diaminas como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas también pueden emplearse en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes quetiminas (véase, por ejemplo, CA-A 1 129 128), quetazinas (compárese, por ejemplo, la US-A 4,269,748) o sales de amina (véase US-A 4,292,226). Oxazolidinas, tal como se usan, por ejemplo, en la US-A 4,192,937, también representan poliaminas tapadas que pueden emplearse para alargar la cadena de los prepolímeros para la preparación de los poliuretanos de la invención. Al usar poliaminas tapadas de este tipo éstas se mezclan en general con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla después se mezcla con el agua de la dispersión o con una parte del agua de la dispersión de tal modo que se liberan las poliaminas correspondientes de manera hidrolítica. Se prefiere usar mezclas de di- y triaminas, particularmente preferible mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA). Los poliuretanos contienen preferiblemente 1 a 30, particularmente preferible 4 a 25 % molar, respecto de la cantidad total de los componentes (b) y (d), de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos, como monómeros (d).

Para el mismo propósito también pueden emplearse como monómero (d) isocianatos con funcionalidad mayor de dos. Compuestos usuales en el comercio son, por ejemplo, el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

Monómeros (e), que opcionalmente se usan conjuntamente son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimerias y secundarias. En general, su contenido es de máximo 10 % molar, respecto de toda la cantidad molar de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales tienen usualmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para introducir los grupos funcionales al poliuretano, los cuales hacen posible la dispersión o la reticulación u otra reacción análoga a la de polímeros del poliuretano. Para esto se consideran monómeros como isopropenil-a,a-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

En el campo de la química de los poliuretanos se conoce en general como puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos seleccionando las fracciones de los monómeros reactivos entre sí así como la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente los componentes (a) a (e), así como sus respectivas cantidades molares se seleccionan de tal modo que la proporción A : B, donde

A es la cantidad molar de grupos isocianato y

B es la suma de la cantidad molar de grupos hidroxilo y la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,

es de 0,5 : 1 hasta 2 : 1, preferible de 0,8 : 1 a 1,5, particularmente preferible 0,9 : 1 hasta 1,2 : 1. Muy particularmente preferible, la proporción A : B es lo más cercana posible a 1 : 1

Los monómeros empleados (a) a (e) tienen en promedio usualmente 1,5 a 2,5, preferible 1,9 a 2,1, particularmente preferible 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La preparación de poliuretanos, o de dispersiones acuosas de poliuretanos, es conocida por el experto en la materia. Los poliuretanos se presentan preferentemente como dispersión acuosa y se usan en esta forma.

5 Los primeros polímeros a usar de acuerdo con la invención se usan preferentemente en forma de una dispersión acuosa. El tamaño promedio de partícula de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa del primer polímero es preferentemente de 100 a 500 nm. Particularmente preferible, el tamaño promedio de partícula se encuentra entre 140 y 200 nm. La distribución de tamaños de las partículas de la dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la distribución de tamaños de partículas, el tamaño promedio de partículas de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor a 400 nm, principalmente menor a 200 nm. En la distribución bi- o multimodal de tamaños de partículas el tamaño de partículas también puede ser de hasta 1000 nm. Por tamaño de partícula promedio se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partículas, es decir que el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partículas puede determinarse de una manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie (Química macromolecular) 185 (1984), páginas 1025 - 1039).

15 El primer polímero forma película después de aplicarse sobre un sustrato y secarse. Esto significa que, por ejemplo, las partículas de polímeros dispersadas originalmente ya no existen en forma de partículas sino que forman una película sobre un sustrato como, por ejemplo, vidrio.

20 La composición contiene al menos un segundo polímero orgánico. Este polímero no es adhesivo; es decir que si se emplea solo no está en capacidad de unir piezas de trabajo por fuerza de adhesión y por cohesión. Segundos polímeros preferidos pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros).

25 El segundo polímero se compone preferentemente en al menos 40 % en peso o en al menos 60 % en peso, o en al menos 80 % en peso, particularmente preferible en al menos 90 % en peso de monómeros principales que, si están presentes como homopolímeros, tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C. Pueden estar copolimerizados con comonómeros que, cuando se presentan como homopolímeros, tienen una temperatura de transición vítrea menor a 50°C, en una cantidad de tal modo que la temperatura de transición vítrea del copolímero sea de al menos 50°C.

30 Los monómeros principales se seleccionan preferentemente de aromáticos de vinilo, principalmente de aquellos con hasta 12 átomos de C, por ejemplo estireno, α -metilestireno y/o viniltolueno. De este grupo de monómeros se usa preferentemente estireno. Otros monómeros son, por ejemplo, ésteres de ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida o mezclas de estos monómeros. Ésteres de ácidos metacrílico adecuados son, por ejemplo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de etilo o metacrilato de metilo.

35 En una forma de realización, las partículas poliméricas del segundo polímero orgánico se componen esencialmente, es decir en al menos 90 % en peso, en al menos 95 % en peso o en 100 % en peso de aromáticos de vinilo, principalmente de estireno.

40 El contenido del segundo polímero orgánico en la composición adhesiva es preferentemente 5 a 25 % en peso, respecto del contenido total de sólido, principalmente de máximo 15 % en peso, por ejemplo de 10 a 15 % en peso. El segundo polímero orgánico está presente en la composición adhesiva en forma de nanopartículas sólidas, dispersas. El tamaño promedio de partícula es de máximo 50 nm o de máximo 40 nm, por ejemplo de 10 a 40 nm y puede determinarse tal como se describe arriba. La temperatura de transición vítrea del segundo polímero orgánico es mayor o igual a 70 °C o mayor o igual a 80°C o de al menos 100°C. El segundo polímero orgánico no forma película después de aplicarse sobre un sustrato y secarse. Esto significa que las partículas dispersas de polímero incluso después de secarse se encuentran presentes en forma de partículas y no forman película sobre un sustrato como, por ejemplo, vidrio, y no fluyen con el primer polímero orgánico que forma película. Esto puede comprobarse, por ejemplo, mediante estudios microscópicos.

45 La diferencia de las temperaturas de transición vítrea entre el primer y el segundo polímero orgánico es de al menos 50°C, preferentemente de al menos 70°C, de al menos 80°C o de al menos 100°C.

50 El primer polímero está presente en la composición adhesiva de la invención disuelto o disperso en el solvente. El segundo polímero está presente en forma dispersa. El solvente de la composición adhesiva puede componerse tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con ella como metanol o etanol. Preferentemente se usa solo agua. El valor de pH de la dispersión polimérica o de la composición adhesiva se ajusta preferentemente a un pH mayor a 4,5, principalmente a un valor de pH entre 5 y 8.

55 Las composiciones adhesivas pueden componerse solo del solvente y del primer y del segundo polímeros orgánicos. Sin embargo, la composición adhesiva también pueden contener otros ingredientes, por ejemplo materiales de carga, colorantes, agentes de control de flujo, espesantes (preferentemente espesantes asociativos), antiespumantes, plastificantes, pigmentos, humectantes o agentes de pegajosidad (resinas pegajosas). Para un humedecer mejor las superficies los adhesivos pueden contener auxiliares de humectación, por ejemplo etoxilados

de alcohol graso, etoxilados de alquiflenol, etoxilados de nonilfenol, polioxietilenos, polioxipropilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad de aditivos es en general de 0,05 a 5 partes en peso, principalmente 0,1 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero (sólidos).

En una forma de realización la composición adhesiva de la invención es una dispersión acuosa con contenido de

5 (a) 20 a 70 % en peso de un polímero adhesivo en emulsión con una temperatura de transición vítrea de -60 a -10 °C como primer polímero, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres y compuesto en al menos 40 % en peso de monómeros principales, que se seleccionan del grupo que se compone de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes
10 que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros; y

(b) 5 a 25 % en peso de un segundo polímero sólido en forma de partículas con una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 70 °C y un tamaño promedio de partícula de las partículas poliméricas de 10 a 40 nm.

15 La composición adhesiva de la invención es preferentemente un adhesivo sensible a presión. Un adhesivo sensible a presión es un pegamento viscoelástico, cuya película fraguada permanece en estado seco a temperatura ambiente (20°C) pegajosa y capaz de pegarse. La pegada a sustratos se efectúa inmediatamente mediante una ligera aplicación de presión.

20 La composición de la invención puede usarse para preparar artículos autoadhesivos. Los artículos autoadhesivos son preferentemente despegables después de la pegada. Los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, láminas, cintas o etiquetas.

25 Las láminas autoadhesivas de la invención son preferiblemente una lámina termoplástica recubierta por un lado con el pegamento. Se toman en consideración láminas poliméricas adecuadas como láminas de poliolefinas, por ejemplo polietileno, polipropileno, copolímeros de poliolefina, folios de poliésteres o poliacetato. También puede ser una unión de láminas hecha de diferentes láminas poliméricas. Opcionalmente también puede aplicarse un promotor de adhesión a la superficie de la lámina con el fin de mejorar la adhesión de la capa de pegamento. En el caso de cintas autoadhesivas de la invención puede tratarse de cintas, recubiertas por un lado o por ambos lados, que comprende las sustancias de arriba. En el caso de etiquetas autoadhesivas de la invención puede tratarse de etiquetas hechas de papel o de una lámina termoplástica. Como lámina termoplástica se toman en consideración las láminas poliméricas arriba descritas. Las etiquetas se recubren con pegamento por un lado o por ambos lados. Los sustratos preferidos para los artículos autoadhesivos son papel y láminas poliméricas. Los artículos autoadhesivos preferidos son etiquetas de papel, etiquetas de láminas, cintas adhesivas y láminas adhesivas.

30 Los artículos se recubren en al menos una superficie al menos parcialmente con una composición adhesiva. El pegamento puede aplicarse según métodos usuales tales como aplicación con raspador o esparciéndolo. La cantidad de aplicación es preferiblemente de 0,1 a 20 g, particularmente preferible de 2 a 15 g de sólido por m². Después de la aplicación en general sigue un paso de secamiento para retirar el agua o el solvente.

35 Los sustratos a los que pueden aplicarse ventajosamente los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, metal, madera, vidrio, papel o plástico. Los artículos autoadhesivos son adecuados principalmente para pegar sobre superficies de paquetes, cajas de cartón, paquetes plásticos, libros, ventanas, carrocerías de automóviles o partes de carrocería. Los artículos autoadhesivos pueden desprenderse a mano de los objetos sin que quede un residuo de pegamento sobre el objeto. La adhesión sobre los objetos es buena a pesar que las láminas, cintas y etiquetas pueden desprenderse fácilmente. Esta buena capacidad de desprenderse todavía existe después de un tiempo largo.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Se prepara una etiqueta con pegamento sensible a presión, despegable, a partir de una película de polietileno con un ancho de tira de 25 mm, que se recubre con 19 g/m² de una composición adhesiva.

50 La composición adhesiva es Acronal® DS 3588, en la cual se dispersan nanopartículas orgánicas en una proporción de peso de 80 partes de Acronal DS 3588 por 20 partes de nanopartículas. Las nanopartículas orgánicas son partículas de poliestireno de un tamaño promedio de partículas de 25-30 nm y una temperatura de transición vítrea mayor a 80°C. Acronal® DS 3588 es una dispersión de un polímero de acrilato con un contenido de sólido de 51 % y una temperatura de transición vítrea menor a -10°. El polímero de acrilato es un copolímero de acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de metilo, estireno y ácido acrílico.

Ejemplo 2 (comparación)

Para comparar se preparó una etiqueta adhesiva sensible a presión como en el ejemplo 1 sin nanopartículas orgánicas.

Método de investigación

5 La capacidad de despegarse (peel test, consistencia de revestimiento) se investiga como sigue. La consistencia de revestimiento es la fuerza que se contrapone al retiro del sustrato de un pegamento aplicado a un material de soporte a una velocidad definida de retirada.

10 El pegamento a ensayar se aplica por medio de una mesa de laboratorio apropiada para revestimiento, en el espesor de capa deseado, sobre el material de soporte y se seca por 3 minutos a 90° C en la estufa de secado con aire de circulación. El lado con pegamento del material de soporte recubierto se cubre con papel separador. Del recubrimiento terminado se cortan tiras de ensayo, en dirección del recubrimiento, de un ancho de 25 mm y se almacenan al menos 16 horas en clima normal (23° C, 50% de humedad relativa del aire).

15 El papel separador se retira de las tiras de ensayo, y las tiras se ponen sobre el sustrato de ensayo con ayuda de un rodillo de laminación de caucho, sin burbujas, a mano, in presión adicional y a continuación de aplica el rodillo 2 veces hacia adelante y hacia atrás (en total se aplica el rodillo 4 veces). El ensayo se efectúa en una máquina de ensayo de tracción. Después de transcurrido el tiempo predeterminado de permanencia se despegan las tiras de ensayo del extremo inferior hacia la mitad y se voltea hacia arriba en un ángulo de 180°. El extremo ahora libre del sustrato de ensayo se estira en la máquina de ensayo de tracción y las tiras de ensayo se despegan en un ángulo de 180 grados con una velocidad de la máquina de 300 mm/minuto. Después de cada medición se renueva el sustrato de ensayo. Se realizan al menos 3 mediciones individuales. Los resultados de ensayo se indican en N/mm de anchura.

Las investigaciones se realizaron con los siguientes parámetros:

Material de soporte: película de polietileno / papel separador de silicona

Clima de ensayo: 23°C, 50% de humedad relativa del aire

25 Ancho de las tiras de ensayo: 25 mm

Cantidad de pegamento aplicado: 19 g/m²

Sustrato: vidrio

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Composición	Peel (pelado) en N/25mm	Peel en (pelado) N/25mm
	1 min tiempo de permanencia	24 h tiempo de permanencia
Ejemplo 1	1,0	1,0
Ejemplo 2 (Comparación)	1,7	3,2

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva que contiene en un solvente al menos un primer polímero orgánico y al menos un segundo polímero orgánico, diferente del primero, en cuyo caso las temperaturas de transición vítrea de los polímeros difieren en al menos 50°C y
- 5 (a) el primer polímero es un polímero adhesivo que tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual 0°C y al aplicar la composición sobre un sustrato y secarse a continuación forma una película, y
- (b) el segundo polímero está presente en la composición como nanopartículas sólidas, dispersas que tienen un tamaño promedio de partícula menor o igual a 50 nm y una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C y al aplicar la composición sobre un sustrato y secar a continuación no forma una película.
- 10 2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque es una composición adhesiva sensible a presión en forma de una dispersión que como primer polímero contiene un polímero adhesivo en emulsión.
3. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido del primer polímero es de 20 a 70 % en peso y el contenido del segundo polímero es de 5 a 25 % en peso.
- 15 4. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el primer polímero es un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres que se compone en al menos 40 % en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros.
- 20 5. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el primer polímero es un poliuretano.
6. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el segundo polímero es un polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres que se compone de al menos un aromático de vinilo.
- 25 7. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea del primer polímero es de -60 a -10 °C.
8. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la temperatura de transición vítrea del segundo polímero es mayor o igual a 70°C.
- 30 9. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el tamaño promedio de partícula de las partículas poliméricas del segundo polímero es de 10 a 40 nm.
10. Composición adhesiva según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque es una dispersión acuosa con un contenido de
- (a) 20 a 70 % en peso de un polímero en emulsión adhesivo, con una temperatura de transición vítrea de -60 a -10 °C como primer polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres y compuesto en al
- 35 menos 40 % en peso de monómeros principales que se seleccionan del grupo compuesto de (met)acrilatos de alquilo de C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros; y
- (b) 5 a 25 % en peso de un segundo polímero sólido en forma de partículas con una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 70 °C y un tamaño de partículas promedio de las partículas poliméricas de 10 a 40 nm.
- 40 11. Artículo autoadhesivo, donde al menos una superficie de un sustrato está recubierta al menos parcialmente con una composición adhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 45 12. Artículo autoadhesivo según la reivindicación 11, caracterizado porque el sustrato es papel o una lámina polimérica.
13. Artículo autoadhesivo según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque es despegable y es una etiqueta de papel, una etiqueta de lámina, una cinta adhesiva o una lámina adhesiva.
14. Sustratos provistos con láminas, cintas o etiquetas desprendibles de acuerdo con la reivindicación precedente.
- 50 15. Uso de partículas poliméricas orgánicas con un tamaño de partículas promedio menor o igual a 50 nm y una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C para la preparación de artículo autoadhesivo desprendible.
16. Uso de acuerdo con la reivindicación precedente caracterizado porque las partículas poliméricas se componen esencialmente de poliestireno.