

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 111**

51 Int. Cl.:
C09J 125/14 (2006.01)
C09J 125/18 (2006.01)
C09J 129/10 (2006.01)
C09J 141/00 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04776519 .3**
96 Fecha de presentación: **15.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1639056**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Adhesivo sensible a la presión a base de una emulsión de látex resistente al blanqueamiento con agua y su producción.**

30 Prioridad:
16.06.2003 US 462381

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.05.2012

73 Titular/es:
**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL
PROPERTY LLC
5200 BLAZER PARKWAY
DUBLIN, OH 43017, US**

72 Inventor/es:
**RICHARDS, Corlyss J.;
ZHAO, Yaqiu y
HARVEY, Scott R.**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

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).

ES 2 381 111 T3

DESCRIPCIÓN

Adhesivo sensible a la presión a base de una emulsión de látex resistente al blanqueamiento con agua y su producción.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión a base de emulsiones acuosas de látex y a procesos para la preparación de los adhesivos. Los adhesivos sensibles a la presión preparados de acuerdo con la presente invención tienen tamaños de diámetro de partícula promedio menores de o iguales a aproximadamente 100 nm y distribuciones estrechas del tamaño de partícula. Estos adhesivos sensibles a la presión son especialmente adecuados para aplicaciones que requieren que el adhesivo sensible a la presión mantenga la adhesión entre el sustrato y la cara de impresión cuando se somete a la pulverización o inmersión en agua caliente. Además, los adhesivos exhiben resistencia al blanqueamiento con agua o "decoloración", a menudo determinado por un ensayo de inmersión en agua fría o helada. La adhesión con agua caliente es requerida en aplicaciones como etiquetas para botellas, donde las botellas son sometidas a la pulverización de agua caliente en operaciones de lavado. En general, la resistencia al blanqueamiento con agua es deseable en cualquier parte donde un adhesivo sensible a la presión con sustrato o cara de impresión transparente es sometido al agua o a humedad elevada. Los ejemplos incluyen las etiquetas en los lados de los camiones, señales, y botellas.

Los métodos para proporcionar emulsiones de látex resistentes al blanqueamiento con agua para su uso en adhesivos sensibles a la presión son divulgados en la técnica. Las patentes de Estados Unidos 5.286.843 y 5.536.811 divulgan un proceso para mejorar la resistencia al blanqueamiento con agua de los adhesivos sensibles a la presión que contienen una emulsión acuosa de látex e iones solubles en agua mediante la eliminación de los iones solubles en agua y ajustando el pH al menos a aproximadamente 6. Las patentes divulgan que los iones solubles en agua pueden ser eliminados por un número de técnicas que incluyen la centrifugación, diálisis, precipitación y desionización con resinas de intercambio iónico. El método preferido para eliminar los iones solubles en agua es poner en contacto la emulsión acuosa de látex, el adhesivo sensible a la presión formulado que contiene la emulsión acuosa, o ambos, con una resina de intercambio iónico.

La Solicitud Internacional WO 97/11996 describe un procedimiento para la preparación de emulsiones de látex resistentes al blanqueamiento con agua caliente útiles en composiciones adhesivas sensibles a la presión. El proceso consiste en copolimerizar una mezcla de monómeros que contenga al menos un éster alquil acrilato de un alcohol que contiene al menos 4 átomos de carbono, al menos un comonómero polar y al menos un comonómero parcialmente soluble presente en una cantidad de al menos aproximadamente el 7% en peso. La polimerización se lleva a cabo en presencia de al menos un tensioactivo no iónico que contienen al menos 8 moles de óxido de etileno y al menos un tensioactivo aniónico que contiene hasta aproximadamente 10 moles de óxido de etileno. El producto de polimerización se neutraliza para producir una emulsión con un pH superior a 7 y que contiene partículas con un diámetro de tamaño de partícula promedio en volumen de hasta aproximadamente 165 nm. Un electrolito puede ser adicionado después de la polimerización para estabilizar la opacidad de una película moldeada a partir de la emulsión.

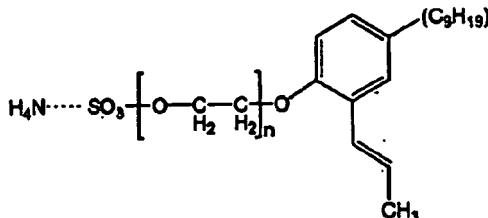
La Solicitud Internacional WO 98/44064 divulga adhesivos sensibles a la presión inherentemente pegajosos preparados por polimerización en emulsión de al menos una mezcla de monómeros que comprende: al menos un acrilato de alquilo, cuyo grupo alquilo tiene de 4 a 12 átomos de carbono; al menos un ácido carboxílico insaturado que contiene aproximadamente 3 a 5 átomos de carbono y un monómero de estireno; donde las partículas tienen un diámetro medio de 300 nm o menos. La publicación revela una sola etapa de preparación de emulsiones acuosas acrílicas en los ejemplos 4D, 4E, 4F, 4G y 4H con tamaños de partícula promedio que oscilan desde 245 nm a 139 nm. Cada uno de los ejemplos revela el uso de reticulantes de silano para mejorar la resistencia a la decoloración. La publicación describe un método preferido de preparación, que produce adhesivos resistentes al blanqueamiento con agua e incluye una polimerización secuencial de una primera y segunda carga de monómeros. Ninguna de las referencias anteriores revela un adhesivo sensible a la presión que mantiene la adhesión en ambientes de agua caliente y es resistente al blanqueamiento con agua.

El documento WO 01/85867 se refiere a adhesivos sensibles a la presión basados en emulsiones de látex acuosas y a procesos para la preparación de los adhesivos. Los adhesivos sensibles a la presión tienen tamaños del diámetro de partícula promedio de menos de o igual a aproximadamente 100 nm y distribuciones del tamaño de partícula estrechas.

El documento EP 0 845 518 A1 se refiere a una emulsión acuosa para un adhesivo sensible a la presión que comprende un polímero preparado por polimerización de una mezcla de monómeros, que contiene al menos un 50% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros, de un (met)acrilato de alquilo de cadena larga, teniendo el alquilo de 9 a 13 átomos de carbono. }

Breve resumen de la invención

Un adhesivo sensible a la presión retardador de la decoloración, acuoso (PSA) se fabrica a partir de una emulsión acuosa de látex que tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio menor de o igual a 100 nm y emulsionada en presencia de un emulsionante que tiene la fórmula general:



(I)

en la que n es un número entero que oscila de 1 a 200, preferentemente de 10 a 20,

La emulsión acuosa de látex consiste esencialmente en al menos un acrilato de alquilo que tiene al menos 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido correspondiente, al menos un monómero de estireno, un reticulante, un agente de transferencia de cadena, una mezcla de monómeros que comprende acrilato de beta-carboxietilo, un sistema iniciador de radicales libres tipo redox, y el emulsionante de fórmula (I), y tiene un diámetro de tamaño de partícula promedio menor de o igual a 100 nm.

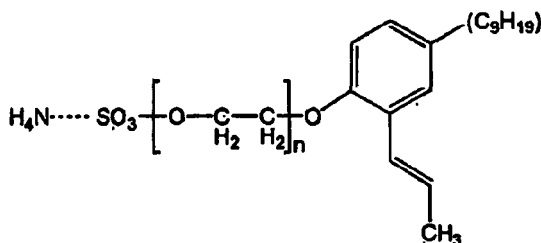
Los adhesivos sensibles a la presión son útiles en aplicaciones de etiquetado claro, las películas de marcado, etc. Los adhesivos sensibles a la presión de la invención mantienen la adhesión y la transparencia (resistencia al blanqueamiento con agua) cuando se sumergen en agua hirviendo durante 10 minutos. Los PSA de la invención también poseen una buena capacidad de empapado.

Descripción detallada de la invención

La polimerización se lleva a cabo en presencia de un tensioactivo o emulsionante reactivo como se describe a continuación. Un sistema iniciador de radicales libres tipo redox es usado en una cantidad suficiente para promover la polimerización por radicales libres de los monómeros. Una vez que se haya completado la polimerización puede ser conveniente ajustar el pH de la emulsión de látex a fin de mejorar su estabilidad. Otros ingredientes comúnmente usados en la preparación de emulsiones acuosas de látex como los agentes de amortiguación pueden estar presentes. La tecnología de látex general se trata en, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, [4ª Ed.], vol. 15, pág. 51-65, Además de la emulsión acuosa de látex, el adhesivo sensible a la presión también puede contener componentes adicionales, tales como, biocidas, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de pegajosidad, etc.

El emulsionante reactivo usado en la invención puede prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente de Estados Unidos Nº 5.332.854.

El emulsionante usado en la invención tiene la siguiente estructura general:



(II)

En la que n es un número entero que oscila de 1 a 200, preferentemente de 10 a 20,

Los ejemplos de emulsionantes preferidos incluidos en la figura (I) están comercialmente disponibles de Montello (Tulsa, OK), como Hitenol BC-10 e Hitenol BC-20 poli(oxi-1,2-etanodiilo), α -sulfo- ω -[4-nonil-2-(1-propenil)fenioxi]-ramificado sales de amonio, líquido viscoso marrón amarillento, 97,0% activo, contenido de ácido sulfúrico combinado de 8,70-9,70%, pH de 6,5-8,5 (solución acuosa al 1%) donde el número de unidades oxi-1,2-etanodiilo de repetición (n) en BC-10 es 10 y en BC-20 es 20. El doble enlace pendiente es reactivo en la preparación de la

emulsión de látex si una temperatura ligeramente superior es usada, cantidades superiores del catalizador de rédox son empleadas, y un monómero hidrófilo se incluye en la mezcla de monómeros. Se usa del 1,0% en peso al 4,0% en peso, preferentemente del 2,0% en peso al 3% en peso del tensioactivo reactivo basado en el peso total del látex.

- 5 Aunque el uso de un emulsionante reactivo puede ser empleado con una variedad de emulsiones de látex para la formulación de los nuevos PSA, una emulsión de látex preferida es divulgada en la solicitud comúnmente asignada con el número de serie 09/290, 159, presentada el 12 de abril de 1999. Los monómeros usados para preparar tales estructuras reticulares acuosas incluyen los acrilatos de alquilo, los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus anhídridos correspondientes y los monómeros de estireno.

- 10 Los acrilatos de alquilo son ésteres de alquilo del ácido acrílico o metacrílico que tienen al menos 4 átomos de carbono en la porción alquílica de la molécula. Los ejemplos incluyen acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo, y acrilato de isodecilo. El acrilato de alquilo simple o las mezclas de más de un acrilato de alquilo pueden ser usados. Un acrilato de alquilo preferido es el acrilato de 2-etilhexilo. Los monómeros de acrilato de alquilo están presentes en la mezcla de monómeros en una cantidad de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 90% en peso y, más preferiblemente, de aproximadamente 60% en peso a aproximadamente 65% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

- 20 Los ejemplos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus anhídridos correspondientes usados en la presente invención incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, acrilato de beta-carboxietilo y anhídrido maleico. Un solo ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido correspondiente o las mezclas de los mismos pueden ser usados. Un ácido carboxílico preferido es el acrilato de beta-carboxietilo. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados o sus anhídridos correspondientes están presentes en la mezcla de monómeros en cantidades de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 8% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

- 25 Los ejemplos de monómeros de estireno usados en la presente invención incluyen el estireno, t-butil estireno, dimetil estireno, y vinil tolueno. Un monómero preferido es el estireno.

Los monómeros de estireno están presentes en la mezcla de monómeros en cantidades que varían del 15% en peso al 40% en peso y, ventajosamente, del 28% al 34% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

- 35 Opcionalmente, hasta el 100% del contenido de monómero de estireno puede reemplazarse con uno o más monómeros, seleccionados entre el grupo que consiste en metacrilato de metilo (MMA), acrilato de isobornilo y acetato de vinilo.

- 40 Los reticulantes útiles incluyen reticulantes internos. Los ejemplos de reticulantes internos útiles incluyen vinil trietoxisilano, dimetacrilato y N-(iso-butoximetil) acrilamida. Los reticulantes están preferentemente presentes en cantidades hasta el 1% en peso basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

- 45 Los agentes de transferencia de cadena útiles incluyen aquellos conocidos en la técnica, un ejemplo de los cuales incluye n-dodecilmercaptano. El agente de transferencia de cadena preferentemente está presente en cantidades hasta el 0,5% en peso basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

- 50 Cuando los agentes reticulantes y de transferencia de cadena se usan en combinación en la preparación de la emulsión de látex, los adhesivos sensibles a la presión preparados usando la emulsión de látex presentan una adhesión mejorada especialmente sobre materiales de baja energía tales como polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE) mientras mantienen una buena resistencia cohesiva y resistencia al blanqueamiento con agua.

- 55 Un sistema iniciador de radicales libres tipo rédox es usado para promover la polimerización de los monómeros. El iniciador es el peróxido o el hidroperóxido tal como el t-butil hidroperóxido. El agente reductor usado en el sistema rédox es el formaldehído sulfoxilato de cinc, el formaldehído sulfoxilato de sodio, el ácido ascórbico, el ácido isoascórbico, el metabisulfito de sodio y similares. Un sistema de tipo rédox preferido consiste en el t-butil hidroperóxido y el formaldehído sulfoxilato de cinc.

- 60 Las emulsiones acuosas de látex, que forman la base de los adhesivos sensibles a la presión de la presente invención, se preparan en una síntesis de una sola etapa, con o sin siembra en el recipiente de reacción antes de comenzar la alimentación de los monómeros. Las temperaturas de reacción durante la alimentación de los monómeros puede oscilar desde aproximadamente 50 °C a aproximadamente 90 °C. En un método preferido de preparación del látex acuoso una pre-emulsión, una solución acuosa del iniciador, y una solución acuosa de un agente reductor son preparadas en recipientes separados. Un recipiente de reacción es cargado con agua desionizada, un tensioactivo aniónico y una cantidad predeterminada de iniciador. La mezcla en el recipiente de reacción se calienta con agitación y hasta 20% en peso de la pre-emulsión, más preferiblemente hasta 8% en peso y

lo más preferible 4% en peso es adicionado al recipiente de reacción junto con una cantidad predeterminada del agente reductor para formar la siembra. En lotes pequeños como para la síntesis a escala de laboratorio la cantidad predeterminada de agente reductor, la "carga de Zn inicial", se puede adicionar antes de la carga de la pre-emulsión inicial. En la síntesis a gran escala es preferible que la cantidad predeterminada de agente reductor sea adicionada después que la carga de la pre-emulsión inicial sea adicionada al recipiente de reacción. Después de formar la semilla, el contenido del recipiente de reacción es calentado a una temperatura deseada y la pre-emulsión, el iniciador y el agente reductor son simultáneamente dosificados en el recipiente de reacción con agitación. Se ha encontrado que es ventajoso mezclar la pre-emulsión y el iniciador. Esto puede lograrse mediante la fusión de la pre-emulsión y las corrientes de alimentación del iniciador y pasando la corriente fundida a través de un mezclador estático o simplemente permitiendo que las dos corrientes de alimentación converjan en una línea de alimentación común. Al completarse la alimentación de la pre-emulsión, el contenido del recipiente de reacción se enfría y cantidades predeterminadas alternas del iniciador y del agente reductor son adicionadas al recipiente de reacción con agitación. Esta adición alterna del agente reductor/iniciador se realiza preferiblemente al menos una vez. Una vez completada la reacción, el pH puede ser ajustado. El pH de la emulsión acuosa de látex es preferiblemente ajustado a un pH de aproximadamente 6 a aproximadamente 9 y más preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 7,5. Para aumentar la eficiencia y la economía una solución acuosa de hidróxido de amonio puede ser usada para ajustar el pH. Otras bases que pueden ser usadas incluyen las aminas, iminas, metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos, carbonatas, etc.

Además de la emulsión acuosa de látex, la composición de los adhesivos sensibles a la presión ventajosamente contiene biocidas, agentes humectantes, antiespumantes, agentes de pegajosidad y similares. Los ejemplos de biocidas adecuados incluyen Kathon LX, comercialmente disponible como una solución al 1,5% de Rohm & Haas y Metatin 910, comercialmente disponible de ACIMA. Un ejemplo de un agente humectante adecuado es el Surfynol SE comercialmente disponible de Air Products, polioles tipo PLURONIC® comercialmente disponibles de BASF Corp, y similares. Los ejemplos de antiespumantes incluyen Drewplus T-1201 y Drewplus 1-191 comercialmente disponibles de Ashland Specialty Chemical Company, y Rhodoline 6681, comercialmente disponible de Rhodia. Los ejemplos de agentes de pegajosidad incluyen aquellos agentes de pegajosidad conocidos en la técnica para su uso en formulaciones de adhesivos sensibles a la presión tales como ésteres de rosina, ésteres fenólicos de terpeno, híbridos de ésteres de rosina/fenólicos de terpeno y similares. Un agente de pegajosidad preferido es un éster de rosina un ejemplo del cual es Aquatac 6085 disponible comercialmente de Arizona Chemical. Otros agentes de pegajosidad tales como resinas fenólicas de terpeno un ejemplo de cuales es Dermulsene TR501 e híbridos tales como Dermulsene RE 222 disponible comercialmente en N&D Dispersions LLC. mejoran la adhesión aunque provocan la pérdida de algo de resistencia a la decoloración.

Los adhesivos sensibles a la presión descritos anteriormente pueden ser usados para la preparación de artículos tales como cintas, etiquetas, señales, películas de marcado, y similares. En una construcción típica, el adhesivo sensible a la presión es recubierto, o de otra manera aplicado, a un forro separable tal como un papel siliconado, secado, y laminado a una cara de impresión. De manera alternativa, el adhesivo sensible a la presión es recubierto directamente sobre una cara de impresión. Los ejemplos de caras de impresión incluyen celulosas, láminas de metal, películas de vinilo, de policarbonato, de polietileno, de polipropileno y de polietileno tereftalato.

Los adhesivos sensibles a la presión típicamente tienen una viscosidad después de ajustar el pH entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8 de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 centipoises a 25 °C. Los adhesivos sensibles a la presión exhiben una reología de adelgazamiento por corte tal que permite incluso el recubrimiento de películas difíciles de recubrir. Las técnicas convencionales de recubrimiento pueden ser usadas para aplicar los adhesivos sensibles a la presión. Estas técnicas incluyen la inmersión, boquilla con ranura, cuchilla de chorro de aire, cortina con brocha, paleta de extrusión, rodillo inverso, recubrimiento con rodillo escurridor, y similares. En esta solicitud todas las unidades están en el sistema métrico y todas las cantidades y porcentajes están en peso, a menos que se indique expresamente otra cosa.

En los ejemplos

Los siguientes procedimientos de ensayo fueron usados en los ejemplos:

1. Ensayo de adherencia 180°: PSTC-1 (noviembre de 1975), Pressure Sensitive Tape Council, Glenview, Ill. Los resultados de este ensayo se reportan en libras/pulgada para un 1 en la banda.
2. Ensayo de corte 178°: PSTC-7 modificado usando 1x1x4 libras (noviembre de 1975). Pressure Sensitive Tape Council. Los resultados de este ensayo se reportan en horas/500 g/0,25 plg² a 22 °C.
3. Ensayo de Pegajosidad por Sonda tipo Polyken: Este ensayo se lleva a cabo en un Polyken, Jr. Probe Tack Tester (Polyken es una marca registrada de la Compañía Kendall) suministrado por Testing Machines, Inc. (Amityville, N.Y.) en las siguientes condiciones:

Sonda: 304 SS. Sonda de 0,5 cm de diámetro con un acabado de lija de grano 280.

Tiempo de residencia: 1 segundo

Presión de Contacto de la Sonda: 100 gm/cm²

Tasa de Retracción de la Sonda: 1 cm/s

5 Peso Anular: 20 g -100 gm/cm² presión de una sonda de diámetro 0,5 cm.

10 Procedimiento: Una pulgada cuadrada de película de poliéster MYLAR recubierta con el adhesivo se coloca encima del peso anular de manera que el orificio esté completamente cubierto por el área del adhesivo y este conjunto colocado en el pocillo portador de peso. La máquina es activada y la secuencia de la presión de la sonda y la retracción de la sonda son automáticamente realizadas. La fuerza requerida para liberar la sonda de la película recubierta con el adhesivo, medida en gramos/cm² es leída a partir del disco indicador en la máquina.

15 4. Ensayo de Inmersión en Agua Caliente y Decoloración

Un adhesivo se recubre a una película de poliéster MYLAR de 2 mil, se seca a 90°C durante 5 minutos. La cara de impresión de poliéster recubierto con adhesivo se sumerge en una jarra de agua corriente. La película se observa para el desarrollo de turbidez o decoloración durante un periodo de tiempo.

20 **EJEMPLO de Referencia 1**

TABLA 1

Composición del látex 6448-79	
Componente	% en Peso Basado en el Látex
Agua	51,80
Bicarbonato de sodio	0,10
Hitenol BC-10*	1,12
t-butil hidroperóxido al 70%	0,19
2-Etil hexilacrilato	32,27
Estireno	7,61
Metacrilato de metilo	3,81
Acrilato de β-carboxietilo	2,48
Ácido metacrílico	1,50
Formaldehído sulfoxilato de cinc	0,12
* Hitenol BC-10 es el poli (oxi-1,2-etanodiol), α-sulfo-ω-[4-nonil-2- (1-propenil) fenioxi]-ramificado sales de amonio, líquido viscoso marrón amarillento, 97,0% activo, contenido de ácido sulfúrico combinado de 8,70-9,70%, pH de 6,5-8,5 (solución acuosa al 1%), suministrado por Montello, Tulsa, OK.	

Una síntesis típica es expuesta a continuación.

25

Preparación de la Pre-Emulsión

30 Un recipiente de pre-emulsión de 500 ml equipado con un agitador de turbina fue cargado con agua desionizada (64,8 g), NaHCO₃ (0,4 g), 70% de iniciador de t-butil hidroperóxido (t-BHP, 0,60 g), y tensioactivo aniónico polimerizable Hitenol BC-10 (3,6 g). La agitación se ajustó a 400 rpm. Una solución de monómeros que consistía en acrilato de beta-carboxietilo (β-CEA, 10,0 g), ácido metacrílico (MAA, 2,0 g), metacrilato de metilo (MMA, 15,33 g), acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA, 129,9 g), y estireno (30,65 g) fue luego lentamente adicionada al recipiente. La agitación de la emulsión fue continuada durante 35 minutos después de lo cual la pre-emulsión fue transferida al depósito de un sistema de bomba de dosificación para la entrega eventual al recipiente de reacción de polimerización.

35

Preparación de la Solución de Alimentación del Agente Reductor

40 Una solución de formaldehído sulfoxilato de cinc (ZFS, 0,35 g) en agua desionizada (12,0 g) fue preparada y adicionada al depósito de una bomba peristáltica para la eventual entrega al recipiente de reacción de polimerización.

Carga del reactor y polimerización

45 A un recipiente de reacción de 500 ml equipado con un agitador de turbina, termopar, manta calefactora, dispositivo de regulación de la temperatura, aspersión de N₂, y tuberías de entrega de la pre-emulsión y agente reductor, fue adicionado agua desionizada (118,1 g) y tensioactivo polimerizable Hitenol BC-10 (0,90 g). Una aspersión de N₂ fue iniciada, la agitación fijada a 200 rpm, y la manta calefactora fue encendida. Cuando la temperatura alcanzó 60 °C, la aspersión de N₂ fue apagada y el 4% (~ 12 ml) de la pre-emulsión fue bombeada en el recipiente de reacción.

Cuando la temperatura alcanzó 70 °C, una adición única de una solución del agente reductor ZFS (0,07 g) en agua desionizada (5,0 g) fue adicionada. La formación de una dispersión azul transparente a los pocos minutos indicó que la polimerización se había iniciado. El calentamiento fue continuado hasta la temperatura de polimerización controlada de 80 °C, con lo cual las alimentaciones de la pre-emulsión y el agente reductor ZFS se iniciaron. Las tasas de adición se ajustaron para completar las entregas durante un período de tres horas a una temperatura de reacción de 80 °C. Diez minutos después de la terminación de las alimentaciones, fue adicionado el iniciador adicional (70% t-BHP, 0,075 g) en agua desionizada (1,25 g), seguido después de otro tiempo de reacción de 10 minutos, por el agente reductor ZFS adicional (0,03 g) en agua desionizada (1,25 g). La reacción fue mantenida a 80 °C durante una hora adicional después de lo cual se inició el enfriamiento. Cuando la temperatura alcanzó 50 °C se adicionó el iniciador adicional (70% t-BHP, 0,075 g) en agua desionizada (1,25 g), seguido después de otros 10 minutos adicionales por el agente reductor ZFS (0,03 g) en agua desionizada (1,25 g). El enfriamiento fue continuado a una temperatura < 30 °C momento en el que el látex fue retirado.

Las formulaciones adicionales fueron compuestas como el látex 6448-79 y evaluadas por sus propiedades. Las formulaciones evaluadas y los resultados registrados se exponen en la Tabla 2:

TABLA 2 (Ejemplos de Referencia 2 a 11)

% BOM	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2-Etil hexilacrilato	58,6	58,6	69,15	69,15	65,55	68,36	73,71	72,51	72,51	60,37
Estireno	0	16,31	16,31	8,16	16,31	8,16	0	0	0	30,72
Metacrilato de metilo	32,62	16,31	8,16	16,31	8,16	16,31	16,31	16,31	16,31	-
Acrilato de β-carboxietilo	5,32	5,32	5,32	5,32	5,32	3,57	5,32	5,32	5,32	5,12
Ácido metacrílico	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	0	1,06	1,06	1,06	1,02
Hitenol BC-10	2,4	2,4	2,4	2,4	3,6	3,6	3,6	4,3	4,8	2,77
RESULTADOS DEL ENSAYO										
Corte (1x1x4 lb)	144 +	144 +	102,6 cf	104 cf	87+	15,9 cf	11,5 cf	12,4 cf	35,7 cf	17,86
Adherencia a 15 min.	2,3 cl	2,4 cl	2,2 cl	2,2 cl	2,3 cl	2,32 cl	1,9 cl	1,5 cl	1,5 cl	2,6 cl
Adherencia a 24 h	3,0 cl	3,5 cl	3,2 cl	3,1 cl	3,0 cl	2,9 cl	2,3 cl	2,4 cl	2,3 cl	3,9 cl
Ensayo de pegajosidad Polyken	40	67	183	107	151	197	203	242	218	470
Tamaño de Partículas (nm)	100	86,1	86	88	81,8	81,5	92	86,4	97,6	82,1
Decoloración (días) (inmersión en agua del grifo)	19+	16+	2	14+	10+	6	7+	4+	3+	3+

Código de Fallo de Adhesión:

cl = limpio, fallo de adhesión

cf = fallo de cohesión

+ = mayor que

Los resultados anteriormente tabulados demuestran las propiedades notables exhibidas por los PSA que utilizan un PSA en emulsión acuosa de látex que emplea un emulsionante reactivo como el único emulsionante usado para hacer la emulsión de látex. La adición de emulsionantes no reactivos, aunque una pequeña cantidad es tolerable, degradará el excelente rendimiento de otra manera exhibido por los PSA de la invención. Nótese también que en el ensayo 11 no se usó monómero duro (MMA) y las propiedades notables fueron aún exhibidas.

La formulación de látex en la Tabla 3 contiene un reticulante interno y un agente de transferencia de cadena así como una mezcla de dos tensioactivos aniónicos polimerizables.

Tabla 3

Componente	% en peso Basado en el Látex
Agua	55,5
Bicarbonato sódico	0,09
Hitenol BC-10*	0,834
Hitenol BC-20*	0,379
t-butil hidroperóxido al 70%	0,202
2-Etil hexilacrilato	30,82
Estireno	0,87
Metacrilato de metilo	7,91
Acrilato de β -carboxietilo	2,95
Ácido metacrílico	0,01
Formaldehído sulfoxilato de cinc	0,12
Vinil trietoxisilano A-151	0,04
n-dodecil mercaptano	0,06

*: Hitenol BC-10 e Hitenol BC-20 son poli (oxi-1,2-etanodiil), α -sulfo- ω -[4-nonil-2-(1-propenil) fenioxi]-ramificado sales de amonio, líquido viscoso marrón amarillento, 97,0% activo, contenido de ácido sulfúrico combinado de 8,70-9,70%, pH de 6,5-8,5 (solución acuosa al 1%), suministrado por Montello, Tulsa, OK.

Una síntesis típica se expone a continuación:

5 Preparación de la Pre-Emulsión:

A un recipiente de pre-emulsión de 2000 ml equipado con un agitador de turbina se le cargó agua desionizada (218,0 g.), NaHCO_3 (1,4 g.), iniciador de t-butil hidroperóxido al 70% (t-BHP, 1,9 g.), tensioactivos aniónicos polimerizables Hitenol BC-10 e Hitenol BC-20 (14,6 g.). La agitación se ajustó a 400 rpm. Una solución de monómeros que consistía en acrilato de beta-carboxietilo (β CEA, 44,3 g) ácido metacrílico (MAA, 0,2 g), metacrilato de metilo (MMA, 118,6 g), acrilato de 2-etilo (2-EHA, 462,1 g), estireno (13,0 g), Silquest A-151 (0,8 g) y n-dodecil mercaptano (n-DDM, 0,9 g), se añadió después lentamente al recipiente. La agitación de la emulsión continuó durante 30 minutos después de lo cual la pre-emulsión se transfirió al depósito de un sistema de bomba de dosificación para el suministro eventual al recipiente de reacción de polimerización.

Preparación de la Solución de Alimentación de Agente Reductor:

Una solución de sulfoxilato formaldehído de cinc (ZFS, 1,15 g) en agua desionizada (42,0 g) se preparó y se añadió al depósito de una bomba peristáltica para el suministro eventual al recipiente de reacción de polimerización.

Carga del Reactor y Polimerización

A un recipiente de reacción de 2000 ml equipado con un agitador de turbina, termopar, baño de agua circulante, dispositivo de regulación de temperatura, aspersión de N_2 y líneas de suministro para la pre-emulsión y el agente reductor, se añadió agua desionizada (462,0 g) y el tensioactivo polimerizable Hitenol BC-10 (3,6 g). Se inició una aspersión con N_2 , la agitación se ajustó a 200 rpm y el baño de agua circulante se conectó. Cuando la temperatura alcanzó los 70 °C, la pre-emulsión (35,0 g) se cargó en el recipiente y se añadió una sola adición de solución de agente reductor ZFS (0,2 g) en agua desionizada (20,0 g). La formación de una dispersión azul translúcida en unos pocos minutos indicaba que la polimerización se había iniciado. El calentamiento continuó a la temperatura de polimerización controlada de 80 °C, tras lo cual se iniciaron los suministros de la pre-emulsión y el agente reductor ZFS. Las velocidades de adición se ajustaron para completar los suministros en un periodo de tiempo de tres horas a una temperatura de reacción de 80 °C. Diez minutos después de completarse las alimentaciones, se añadió un iniciador adicional (70% t-BHP, 0,51 g) en agua desionizada (2,0 g), seguido de otro tiempo de reacción de diez minutos con agente reductor ZFS adicional (0,2 g) en agua desionizada (2,0 g). La reacción se mantuvo a 80 °C durante una hora más después de lo cual se empezó el enfriamiento. Cuando la temperatura alcanzó los 50 °C, se añadió iniciador adicional (70% t-BHP, 0,51 g) en agua desionizada (2,0 g), seguido de otros 10 minutos de agente reductor ZFS adicional (0,2 g) en agua desionizada (2,0 g). El enfriamiento continúa a una temperatura < de 30 °C, punto en el cual el látex se neutralizó con amoníaco y después se filtró a través de una tela elástica de algodón 300.

Ejemplo de Referencia 12

A un reactor de vidrio encamisado de cuatro bocas, de 2000 ml, equipado con un agitador de turbina, termopar, baño de agua circulante, aspersión de N_2 y líneas de suministro para la pre-emulsión y agente reductor, se le añadió agua desionizada (462,0 g) y el tensioactivo polimerizable Hitenol BC-10 (3,6 g). Se inició una aspersión con N_2 , la agitación se ajustó a 200 rpm y el baño de agua circulante se conectó. Una mezcla de monómeros que consistía en

33,7 g de acrilato de carboxietilo, 0,2 g de ácido metacrílico, 475,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 132,0 g de estireno se añadió a 217,1 g de agua que contenía 1,3 g de bicarbonato sódico, 1,9 g de iniciador de hidroperóxido de t-butilo al 70% y 14,6 g de tensioactivo aniónico polimerizable Hitenol BC-10 y se agitó durante un tiempo suficiente hasta que la formación de la alimentación de pre-emulsión se hizo estable. Por separado, se preparó una alimentación de reductor que contenía 1,2 g de sulfoxilato de formaldehído de cinc en 42 g de agua y añadió al depósito de una bomba peristáltica para un suministro eventual al recipiente de reacción de polimerización. Cuando la temperatura había alcanzado los 70 °C, 35,0 g de la pre-emulsión se cargaron en el recipiente y se añadió una sola adición de 0,2 g de agente reductor ZFS en 20,0 g de agua. La formación de una dispersión azul translúcida en unos pocos minutos indicaba que la polimerización se había iniciado. El calentamiento continuó a la temperatura de polimerización controlada de 80 °C, tras lo cual se iniciaron los suministros de la pre-emulsión y el agente reductor ZFS. Las velocidades de adición se ajustaron para completar los suministros durante un periodo de tiempo de tres horas a una temperatura de reacción de 80 °C. Diez minutos después de completarse las alimentaciones, se añadieron 0,51 g adicionales del iniciador t-BHP al 70% en 2,0 g de agua, seguido de otros diez minutos de tiempo de reacción con 0,2 g adicionales de agente reductor ZFS en 2,0 g de agua (2,0 g). La reacción se mantuvo a 80 °C durante una hora adicional, después de lo cual se inició el enfriamiento. Cuando la temperatura alcanzó los 50 °C, se añadieron 0,51 g adicionales de iniciador t-BHP al 70% en 2,0 g de agua, seguido de otros 10 minutos con 0,2 g adicionales de agente reductor ZFS en 2,0 g de agua. El enfriamiento se continuó a una temperatura de < de 30 °C, punto en el cual el látex se neutralizó con amoníaco y después se filtró a través de una tela elástica de algodón 300. La composición resultante tenía un contenido de sólidos del 44%, un porcentaje de coágulo de menos del 0,01% y una viscosidad de aproximadamente 500 centipoises según se mide en el viscosímetro de Brookfield y un pH de 6,8.

Ejemplo de Referencia 13

Se repitió el Ejemplo N° 12 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 0,2 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo 14

Se repitió el Ejemplo N° 12 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 44,3 g de acrilato de carboxietilo, 0,3 g de ácido metacrílico, 462,7 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,63 g de silano A151 y 0,6 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo 15

Se repitió el Ejemplo N° 14 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 0,40 g de Silano A151 y 0,73 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo de Referencia 16

Se repitió el Ejemplo N° 12 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 44,3 g de acrilato de carboxietilo, 0,2 g de ácido metacrílico, 462,1 g de acrilato de 2-etilhexilo, 13,1 g de estireno, 118,6 g de metacrilato de metilo, 8,9 g de Hitenol BC-10, 5,7 g de Hitenol BC-20, 0,84 g de Silano A151 y 219,0 g de agua.

Ejemplo 17

Se repitió el Ejemplo N° 16 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 0,2 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo N° 16 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 0,9 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo 19

Se repitió el Ejemplo N° 14 con la adición del agente de pegajosidad Éster de Rosina al 20% en la formulación de PSA.

Ejemplo 20

Se repitió el Ejemplo N° 15 con la adición del agente de pegajosidad Éster de Rosina al 20% en la formulación de PSA.

Ejemplo 21

Se repitió el Ejemplo N° 18 con la adición del agente de pegajosidad Éster de Rosina al 20% en la formulación de

PSA.

Ejemplo 22

- 5 Se repitió el Ejemplo N° 18 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 35,3 g de acrilato de carboxietilo, 457,6 g de acrilato de 2-etilhexilo, 23,5 g de estireno, 109,6 g de metacrilato de metilo, 12,9 g de N-(isobutoximetil) acrilamida.

Ejemplo 23

- 10 Se repitió el Ejemplo N° 12 con la excepción de que la mezcla de pre-emulsión contenía 0,4 g de dimetacrilato de 1,3-butanodiol y 0,73 g de n-dodecil mercaptano.

Ejemplo 24

- 15 Se repitió el Ejemplo N° 22 con la adición del agente de pegajosidad Éster de Rosina al 20% en la formulación de PSA.

- 20 Los adhesivos sensibles a la presión de los Ejemplos 12-24 anteriores se recubrieron sobre una película Mylar de 2 mil. La película se secó con calor a 90 °C en un horno durante 5 minutos. El Mylar recubierto se laminó con un revestidor de liberación para ensayo adicional.

Tabla 4

	Ej Refer. 12	Ej Refer. 13	Ej 14	Ej 15	Ej Refer. 16	Ej 17	Ej 18	Ej 22	Ej 23
%BOM									
2-Etil hexilacrilato	72,1	72,1	70,3	70,3	70,3	70,3	70,3	69,5	72,1
Estireno	20	20	20	20	1,9	1,9	1,9	3,6	20
Metil metacrilato	-	-	-	-	18	18	18	16,7	-
β-carboxietil acrilato	5,1	5,1	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	5,4	5,1
Ácido metacrílico	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vinil Trietoxisilano A-151	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
N (iso-Butoximetil) acrilamida	-	-	-	-	-	-	-	1,96	-
1,3-Butanodiol dimetacrilato	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03
n-dodecil mercaptano	-	0,03	0,09	0,11	-	0,02	0,13	0,13	0,11
HitenolBC-10	2,8	2,8	2,8	2,8	2,0	2,0	2,0	2,0	2,8
Hitenol BC-20	-	-	-	-	0,87	0,87	0,87	0,87	-
Resultados del Ensayo									
Corte (1x1x4 lb)	5 cf	5 cf	8,9 cf	16 cf	24+	24+	24+	4c	4c
Adherencia a 30 min sobre acero inoxidable	2,6 cl	3,2 cl	3,9 cl	4,1 cl	1,9 cl	2,3 cl	2,8 cl	3,0 cl	3,9 cl
Adherencia a 24 horas sobre acero inoxidable	4,1 cl	5,5 cl	6,2 cf	6,3 cf	3,3 cl	3,8 cl	4,5 cf	4,5 cf	6,9 cf
Adherencia a 30 min sobre HYPE	0,3 cl	0,2 cl	1,0 cl	0,9 cl	0,2 cl	0,3 cl	0,4 cl	0,4 cl	0,8 cl
Adherencia a 24 horas sobre HDPE	0,3 cl	0,4 cl	0,8 cl	1,4 cl	0,3 cl	0,4 cl	0,5 cl	0,5 cl	1,3 cl
Ensayo de pegajosidad Polyken (gramos)	318	281	389	393	234	262	394	493	
Decoloración (días) (inmersión en agua del grifo)	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+

- 25 Por combinación del agente de transferencia de cadena n-dodecil mercaptano y los reticulantes (silano, N-(isobutoximetil)acrilato y dimetacrilato de 1,3-butanodiol, etc.), la adhesión a la superficie de la poliolefina tal como HDPE se mejora en gran medida mientras que el adhesivo aún tiene una excelente resistencia a la decoloración.

La adhesión a una superficie de baja energía puede mejorarse adicionalmente cuando los adhesivos anteriores se formularon con agentes de pegajosidad de Éster de Rosina tales como Aquatac 6085.

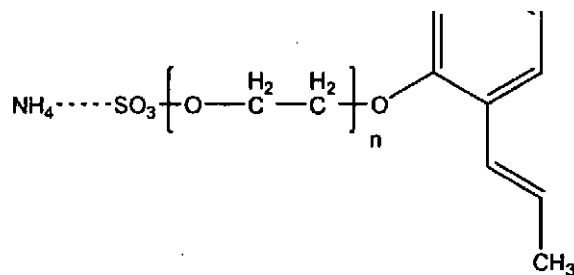
Tabla 5

	Ej 19	Ej 20	Ej 21	Ej 22
Resultados del Ensayo				
Corte (1x1x4 lb)	6 cf	10 cf	8,9 cf	8,9 cf
Adherencia a 30 min sobre acero inoxidable	4,4 cl	4,4 cl	4,2 cl	3,3 cl
Adherencia a 24 horas sobre acero inoxidable	5,9 cf	5,8 cf	4,9 cf	4,0 cl
Adherencia a 30 min sobre HDPE	2,2 cl	1,4 cl	1,5 cl	0,9 cl
Adherencia a 24 horas sobre HDPE	2,0 cl	1,7 cl	1,3 cl	1,5 cl
Ensayo de pegajosidad Polyken (gramos)	255	506	465	493
Decoloración (días) (inmersión en agua del grifo)	1+	1+	1+	1+
El Ejemplo 19 era el ejemplo 14 con agente de pegajosidad (20% en peso) El Ejemplo 20 era el ejemplo 15 con agente de pegajosidad (20% en peso) El Ejemplo 21 era el ejemplo 18 con agente de pegajosidad (20% en peso) El Ejemplo 24 era el ejemplo 22 con agente de pegajosidad (20% en peso) El agente de pegajosidad se añadió a la formulación después de la etapa de polimerización				

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo sensible a la presión acuoso, retardante de la decoloración, que comprende una emulsión acuosa de látex que tiene un diámetro del tamaño de partícula medio de menos de o igual a 100 nm, que consiste esencialmente en:

- a) al menos un acrilato de etilo que tiene al menos 4 átomos de carbono en el grupo alquilo;
- b) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido correspondiente;
- c) al menos un monómero estirénico, en el que opcionalmente hasta el 100% del monómero estirénico está reemplazado con uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en metacrilato de metilo, acrilato de isobornilo y acetato de vinilo;
- d) un reticulante;
- e) un agente de transferencia de cadena;
- f) una mezcla de monómeros que comprende acrilato de beta-carboxietilo;
- g) un sistema de iniciador de radicales libres tipo rédox; y
- h) un emulsionante de fórmula



(I)

en la que n es un número entero de 1-200.

2. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el grupo alquilo de dicho acrilato de alquilo que tiene al menos 4 átomos de carbono en el grupo alquilo es uno o más de acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isobutilo, o acrilato de isodecilo.

3. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su anhídrido correspondiente es uno o más de ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de beta-carboxietilo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, o anhídrido maleico.

4. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el monómero de estireno es uno o más de estireno, terc-butil estireno, dimetil estireno, o vinil tolueno.

5. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente de humectación.

6. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente de pegajosidad.

7. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 6, donde el agente de pegajosidad comprende un éster de rosina.

8. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el reticulante está presente en el látex acuoso en una cantidad de hasta el 1% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

9. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el agente de transferencia de cadena está presente en una cantidad de hasta el 0,5% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

10. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el al menos un acrilato de alquilo que tiene al menos 4 átomos de carbono en el grupo alquilo está presente en la mezcla de monómeros en una cantidad del 50% en peso al 90% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

11. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el al menos un ácido etilénicamente insaturado, o su anhídrido correspondiente, está presente en la mezcla de monómeros en cantidades del 2% en peso al 10% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.

12. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el al menos un monómero de estireno está presente en la mezcla de monómeros en cantidades que varían del 15% en peso al 40% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.
- 5 13. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 1, donde el emulsionante de fórmula (I) está presente en la mezcla de monómeros en cantidades del 1,0% en peso al 4,0% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros.
- 10 14. Un laminado que comprende (a) un revestimiento liberable, (b) una cara de impresión, y (c) el adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 entre y adherido al revestimiento liberable y la cara de impresión.
15. Una cinta que comprende un rollo enrollado de cara de impresión que tiene un lado exterior y un lado interior, el lado interior recubierto con el adhesivo sensible a la presión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.