

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 141**

51 Int. Cl.:

C08F 283/00 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

C09J 151/08 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2009 E 09382228 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **27.04.2011 EP 2314636**

54 Título: **Adhesivos híbridos de poliuretano-acrílico acuosos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO-EUSKAL
HERRIKO UNIBERTSITATEA (100.0%)
Barrio de Sarriena s/n
48940 Leioa (Bizkaia), ES**

72 Inventor/es:

**LOPEZ ELORZA, AITZIBER y
ASUA GONZALEZ, JOSÉ M.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 394 141 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

Adhesivos híbridos de poliuretano-acrílico acuosos.

5 La presente invención se refiere a adhesivos acuosos sensibles a la presión que comprenden híbridos de polímero acrílico/poliuretano, especialmente a adhesivos sensibles a la presión que presentan una gran adhesión en un amplio intervalo de temperaturas y a un procedimiento para su preparación.

Los adhesivos sensibles a la presión de base acuosa (PSA) se usan en una diversidad de aplicaciones debido a su capacidad para formar una unión a temperatura ambiente inmediatamente después de ponerlos en contacto simplemente mediante la aplicación de una ligera presión.

10 La desventaja principal de la mayor parte de los adhesivos sensibles a la presión de base acuosa (PSA) es que, debido a su naturaleza química, a menudo presentan una baja fuerza de cohesión. Este inconveniente es especialmente apreciable a altas temperaturas, ya que los PSA son termoplásticos y se ablandan rápidamente a temperaturas superiores a 60 °C.

15 En la técnica anterior, la resistencia a la tensión a altas temperaturas se ha logrado con composiciones adhesivas sensibles a la presión preparadas copolimerizando monómeros de acrilato con macromonómeros duros (véanse, por ejemplo, los documentos de patente WO 02/22755 A2; US 4.551.388 y US 5.578.683), siendo el macromonómero duro el constituyente clave. El término "duro", tal como se usa en el presente documento, se refiere a macromonómeros con una temperatura de transición vítrea, T_g, típicamente superior a 40 °C. Ninguno de los macromonómeros usados en estos documentos de patente es poliuretano. Los macromonómeros se sintetizan usando agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos (que presentan un olor desagradable), hipofosfitos y sulfatos (que introducen sales no deseadas en el procedimiento). Alternativamente, pueden usarse quelatos de metales de transición. En ambos casos, esto implica un procedimiento de dos etapas; primero se deben preparar los macromonómeros y después se usan en la copolimerización con los monómeros de acrilato.

20 El documento de patente US 6.281.298 también describe que las composiciones adhesivas sensibles a la presión que presentan una gran resistencia al cizallamiento pueden prepararse también mediante un procedimiento de dos etapas combinando un polímero acrílico y una resina de aminoplasto (melamina-formaldehído; urea-formaldehído). Sin embargo, debido a las regulaciones para la protección medioambiental y de la salud son deseables PSA exentos de formaldehído.

30 Con el fin de obtener propiedades mejoradas a veces es deseable combinar polímeros diferentes (por ejemplo poliuretanos) con los polímeros convencionales (por ejemplo acrílicos) usados en adhesivos sensibles a la presión de base acuosa. Esto puede realizarse, por ejemplo, combinando una dispersión acuosa de polímero acrílico con una dispersión de partículas de otro polímero, pero esto provoca frecuentemente opacidad en la película adhesiva seca debido a la incompatibilidad de los polímeros individuales de índices de refracción diferentes. La separación de fase también puede provocar la pérdida de propiedades mecánicas tal como se divulga, por ejemplo, por Kukanja y col. J. Appl. Polym. Sci. 2000. 78 (1), 67-70 y Wang y col. Polymer, 2005, 4, 1113-1124. El enlace químico entre el polímero acrílico y el segundo polímero (por ejemplo poliuretano) puede hacer compatibles los distintos polímeros y reducir estos inconvenientes.

40 El documento WO2008/116033 divulga una formulación de adhesivo sensible a la presión basado en disolvente que comprende un polímero de acrilato preformado con al menos un grupo funcional reticulable, un oligómero líquido (que puede ser un poliuretano) que posee al menos un grupo funcional reticulable y un agente de reticulación (tal como acetilacetona de aluminio, poliamida, complejos de metales multivalentes). No obstante, debido a regulaciones de protección medioambiental y de la salud el uso de disolventes no es deseable.

45 El documento US 2008/0262131 divulga una composición adhesiva acuosa preparada mezclando una dispersión de un copolímero de etileno, acetato de vinilo y opcionalmente al menos un met(acrilato) con otra dispersión de un poliuretano que posee grupos carboxilo y carbodiimida o una mezcla de un poliuretano que posee carboxilo y una carbodiimida. Este procedimiento implica la preparación de dos dispersiones acuosas y el grado de contacto entre el acrílico y el poliuretano está limitado por el tamaño de las partículas dispersadas.

50 El documento WO2008/083991 divulga composiciones adhesivas basadas en la polimerización de monómeros acrílicos en presencia de polímeros o prepolímeros de poliuretano modificados especialmente que poseen dobles enlaces terminales y/o laterales. Este procedimiento requiere la modificación del poliuretano para incorporar la funcionalidad de doble enlace en los prepolímeros de poliuretano.

Existen algunas divulgaciones de dispersiones híbridas de acrílico/poliuretano (documentos US 5.977.215, WO2002/055576, EP 0 742 239, US 5.173.526, US 4.644.030, WO 2003/054093) que, no obstante, no enseñan que las composiciones tienen alguna utilidad como composiciones adhesivas.

55 El documento US 5.977.215 describe un recubrimiento autoreticulable obtenido mezclando y polimerizando un prepolímero terminado en isocianato con grupos carboxilo laterales dispersable en agua con una dispersión acuosa de monómeros acrílicos que comprenden (met)acrilato de glicidilo. El prepolímero dispersable en agua contiene

grupos carboxilo laterales para proporcionar estabilidad a la dispersión, lo que hace que la estabilidad de la dispersión sea dependiente del pH.

5 El documento WO2002/055576 describe un procedimiento para preparar una dispersión polimérica que comprende: (a) formar una mezcla de (1) un prepolímero terminado en isocianato sin grupos iónicos y (2) al menos un monómero que contiene un doble enlace en el que el prepolímero es soluble; (b) dispersar la mezcla en agua; y (c) polimerizar y alargar la cadena en una única etapa. Las películas resultantes presentan una fase continua de poliuretano y se divulgan como materiales de recubrimiento.

10 El documento EP 0 742 239 describe materiales de recubrimiento. Según este documento, en una primera etapa se mezcla un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato que contiene grupos carboxilo con monómeros y se hace reaccionar con una alcanolamina para obtener una mezcla de prepolímero de poliuretano terminados en grupos hidroxilo /monómero. En una segunda etapa, esta mezcla se dispersa en agua. En una tercera etapa se polimerizan monómeros acrílicos (que pueden poseer grupos hidroxilo) usando preferentemente un iniciador soluble en aceite. La dispersión híbrida resultante se mezcla con un poliisocianato dispersable en agua.

15 El documento US 5.173.526 describe formulaciones de recubrimiento obtenidas preparando una dispersión acuosa de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato dispersable en agua junto con monómeros de acrilato (que comprenden dioldiacrilatos) y una amina terciaria. La dispersión se polimeriza en presencia de un iniciador soluble en aceite y un alargador de cadena.

20 El documento US 4.644.030 describe un procedimiento para obtener una composición híbrida de poliuretano/acrílico dispersando en agua una mezcla de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato que puede contener enlaces dobles en la cadena, y monómeros acrílicos carentes de grupos que puedan reaccionar con los grupos isocianato, alargando la cadena para hacer reaccionar el prepolímero completamente y polimerizando después el monómero acrílico.

25 El documento WO 2003/054093 describe una formulación de recubrimiento obtenida preparando un prepolímero de poliuretano dispersable en agua formado usando un uretanodiol. El prepolímero se mezcla después con monómero, se emulsiona en agua, se alarga su cadena y finalmente se polimeriza.

La desventaja principal de la mayor parte de los adhesivos sensibles a la presión de base acuosa (PSA) es que, debido a su naturaleza química, presentan a menudo una fuerza de cohesión reducida. Este inconveniente es particularmente notable a altas temperaturas, ya que los PSA son termoplásticos y se ablandan rápidamente a temperaturas superiores a 60 °C.

30 Existe la necesidad de un procedimiento sencillo y económico con el que puedan producirse adhesivos sensibles a la presión (PSA) de base acuosa que muestren una resistencia al cizallamiento alta cuando se someten a una tensión térmica (y/o mecánica) alta.

35 Hemos descubierto que las composiciones de adhesivos sensibles a la presión (PSA) en base acuosa que tienen alta adhesión en un amplio intervalo de temperaturas pueden prepararse mediante la polimerización de una mezcla bien definida de monómeros acrílicos y metacrílicos que comprenden uno o varios acrilatos o metacrilatos que poseen hidrógenos activos en presencia de un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato, y opcionalmente, un alargador de cadena.

En un aspecto, la presente invención está dirigida a un procedimiento para fabricar una composición adhesiva que comprende las etapas de:

40 (I) formar una dispersión acuosa que comprende:

(a) del 1 al 35 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de uno o más prepolímeros de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua que comprenden grupos isocianato no reaccionados libres.

45 (b) del 45,5 al 99 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de una mezcla de monómeros que comprende:

(b1) del 67 al 99,6 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

50 (b2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b3) del 0,2 al 3 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano; y

5 (b4) de 0,1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(d) opcionalmente, uno o varios compuestos carentes de enlaces dobles que tienen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano;

(e) opcionalmente, un catalizador;

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

10 (g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(II) opcionalmente, hacer reaccionar la dispersión

(III) opcionalmente, añadir:

(c) del 0 al 43 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de una mezcla de monómeros opcionalmente dispersados en agua que comprende:

15 (c1) del 70 al 99,8 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

20 (c2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(c3) del 0,1 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

25 (f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena¹

(IV) hacer reaccionar la mezcla para formar una dispersión de partículas híbridas de poliuretano-polímero acrílico que comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos.

30 En otro aspecto la presente invención está dirigida a una composición adhesiva que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

En otro aspecto más la presente invención está dirigida a un material laminado recubierto sensible a la presión que comprende una lámina de soporte flexible y un recubrimiento de la composición adhesiva definida anteriormente.

El procedimiento para fabricar una composición adhesiva según la presente invención comprende las etapas de:

(I) formar una dispersión acuosa que comprende:

35 (a) del 1 al 35 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de uno o más prepolímeros de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua que comprenden grupos isocianato no reaccionados libres.

(b) del 45,5 al 99 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de una mezcla de monómeros que comprende:

40 (b1) del 67 al 99,6 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

45 (b2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b3) del 0,2 al 3 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano; y

5 (b4) de 0,1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(d) opcionalmente, uno o varios compuestos carentes de enlaces dobles que tienen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano;

(e) opcionalmente, un catalizador;

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

10 (g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(II) opcionalmente, hacer reaccionar la dispersión

(III) opcionalmente, añadir:

(c) del 0 al 43 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de una mezcla de monómeros opcionalmente dispersados en agua que comprende:

15 (c1) del 70 al 99,8 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

20 (c2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(c3) del 0,1 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

25 (f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(IV) hacer reaccionar la mezcla para formar una dispersión de partículas híbridas de poliuretano-polímero acrílico que comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos.

30 El porcentaje en peso de sólidos de la dispersión final se controla seleccionando la cantidad relativa de agua en la que se dispersan los componentes.

35 En una realización de la presente invención, el procedimiento no comprende la etapa (II) y los componentes de (a) a (e) y (g) se mezclan y se dispersan conjuntamente en agua antes de que tenga lugar la etapa de reacción (IV). En este caso, se dispersan en agua una mezcla de prepolímero de poliuretano (a), la mezcla de monómeros (met)acrílicos (b), la mezcla de monómeros (met)acrílicos (c), opcionalmente la mezcla de compuestos (d), opcionalmente el agente de transferencia de cadena (g) y opcionalmente el catalizador (e) preferentemente con la adición de tensioactivos. Se añade un iniciador (f) y la dispersión (D) resultante se hace reaccionar calentándola de modo que tengan lugar de forma simultánea la poliadición y la polimerización de los monómeros acrílicos formando un híbrido de polímero acrílico-poliuretano. El procedimiento puede realizarse en lotes tal como se ha descrito anteriormente o de forma semicontinua en la que inicialmente sólo se añade una porción del iniciador (f) a una porción de la dispersión (D) y se hace reaccionar y, subsiguientemente, se alimentan al reactor el resto de la dispersión (D) y el resto del iniciador (f) a lo largo del tiempo. Es preferente un procedimiento semicontinuo.

45 En otra realización se lleva a cabo el procedimiento descrito en el párrafo precedente pero sin añadir componente (c) a la mezcla de reacción y sin presencia de la etapa (II). En este caso, la mezcla de prepolímero de poliuretano (a), la mezcla de monómeros (b), cuando está presente, la mezcla de compuestos (d), cuando está presente, el catalizador (e), y, cuando está presente, el agente de transferencia de cadena (g) se dispersan en agua, preferentemente con la adición de tensioactivos. Se añade el iniciador (f), cuando está presente, y la dispersión resultante se hace reaccionar calentándola de modo que tengan lugar de forma simultánea la poliadición y la polimerización de los monómeros acrílicos formando un híbrido de polímero acrílico-poliuretano. El procedimiento puede realizarse en lotes tal como se ha descrito anteriormente o de forma semicontinua en la que inicialmente sólo se añade una porción del iniciador (f) a una porción de la dispersión (D) y se hace reaccionar y, subsiguientemente, se alimentan al reactor el resto de la dispersión (D) y el resto del iniciador (f) a lo largo del tiempo. Es preferente un procedimiento

semicontinuo. En esta realización particular, el componente (b) representa del 65 al 99 % de peso, con respecto al peso total de la mezcla de prepolímero (a) y la mezcla de monómeros (b).

5 En otra realización de la presente invención la mezcla de prepolímeros de poliuretano (a), la mezcla de monómeros acrílicos (b), cuando está presente, la mezcla de compuestos (d), cuando está presente, el agente de transferencia de cadena (g), y cuando está presente, el catalizador (e) se dispersan en agua, preferentemente con la adición de tensoactivos. Se añade el iniciador (f), cuando está presente, y la dispersión (D) se hace reaccionar calentándola de modo que tengan lugar de forma simultánea la poliadición y la polimerización de los monómeros acrílicos formando un híbrido de polímero acrílico-poliuretano. El procedimiento puede realizarse en lotes tal como se ha descrito anteriormente o de forma semicontinua en la que inicialmente sólo se añade a una porción de la dispersión (D) una porción del iniciador (f) y se hace reaccionar y, subsiguientemente, se alimentan al reactor el resto de la dispersión (D) y el resto del iniciador (f) a lo largo del tiempo. Es preferente un procedimiento semicontinuo. Después, se añaden a la mezcla de reacción la mezcla de monómeros (c) y, cuando está presente, más agente de transferencia de cadena (g) y los monómeros se hacen reaccionar, opcionalmente usando iniciador (f) adicional. Este procedimiento se puede llevar a cabo en lotes o de forma semicontinua (alimentando la mezcla de monómeros (c), el agente de transferencia de cadena (g) y opcionalmente el iniciador (f) a lo largo del tiempo). Es preferente un procedimiento semicontinuo.

20 En otra realización preferida más de la presente invención, la dispersión acuosa es una miniemulsión. Las miniemulsiones son dispersiones acuosas submicrométricas estables. Se ha publicado una revisión amplia de la polimerización en miniemulsión por J.M. Asua, Prog. Polym. Sci., 2002, 27, 1283-1346. Las miniemulsiones son dispersiones metaestables que se degradan con el tiempo mediante difusión molecular (efecto de envejecimiento de Ostwald). Las miniemulsiones pueden estabilizarse frente al fenómeno de envejecimiento de Ostwald con la inclusión de un compuesto insoluble en agua llamado hidrófobo. Los hidrófobos de bajo peso molecular son más eficaces y se denominan coestabilizantes. El hexadecano y el alcohol cetílico (1-hexadecanol) se han usado frecuentemente como coestabilizantes, pero su uso no es deseable desde un punto de vista de regulaciones de protección medioambiental y de la salud porque permanecen en la dispersión final. En el procedimiento según la presente invención, el prepolímero puede actuar como hidrófobo y los ésteres de alquilo C₁₂-C₂₄ lineal o ramificado de ácido acrílico y/o metacrílico comprendidos en el componente (b2) pueden actuar como coestabilizantes. En consecuencia, no se requiere un hidrófobo/coestabilizante adicional para evitar el fenómeno de envejecimiento de Ostwald. El intervalo estándar del tamaño de las gotas se define frecuentemente como 50-500 nm. No obstante, en la presente invención son preferentes las gotas inferiores a 180 nm. La tecnología para preparar miniemulsiones del tamaño deseado es bien conocido en la técnica (Manea y col. AICHE J. 2008, 54, 289-297, Lopez y col. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 6289-6297). Las miniemulsiones pueden prepararse usando emisores de ultrasonidos, sistemas de rotor-estator, mezcladores estáticos y homogeneizadores de alta presión. Son preferentes los homogeneizadores de alta presión. En una realización preferente, la reacción conjunta se realiza mediante polimerización en miniemulsión.

40 En general, los prepolímeros de poliuretano (a) adecuados para el procedimiento de la invención se obtienen generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato con un compuesto reactivo con isocianato que posee al menos dos grupos reactivos con isocianato en el que el isocianato está en exceso con respecto a los grupos reactivos con isocianato, de modo que el poliuretano resultante comprende grupos isocianato no reaccionados libres. En una realización de la invención, el prepolímero contiene del 1 al 7 % en peso, preferentemente del 2 al 6 % en peso, más preferentemente del 3 al 5 % en peso de grupos isocianato no reaccionados. Los prepolímeros de poliuretano son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en el presente documento y cualquier otro disponible comercialmente.

45 El diisocianato usado en la preparación del prepolímero de poliuretano (a) consiste preferentemente en al menos un diisocianato, un derivado de diisocianato o un homólogo de diisocianato que posea dos grupos isocianato alifáticos o aromáticos.

50 Los ejemplos de isocianatos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,4-diisocianatobutano, 1-isocianato-5-isocianato-metil-3,3,5-trimetil-ciclohexano o isoforondiisocianato (IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)metano, ciclohexanodiisocianato (CHDI), 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato (TMDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H₆XDI), 1,1' metilenbis(4-isocianato)-ciclohexano (H₁₂MDI) y mezclas de los mismos.

55 Los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,4 y 2,6-diisocianatolueno o toluenodiisocianato (TDI), parafenilendiisocianato (PPDI), bis(4-isocianatofenil)metano y sus isómeros 2,4' y 2,2' (MDI), MDI polimérico, tetrametilxilenodiisocianato (TMXDI), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, m-xililendiisocianato y mezclas de los mismos.

Los isocianatos alifáticos, especialmente los diisocianatos alifáticos, son preferentes, siendo particularmente preferente el isoforondiisocianato (IPDI).

Los compuestos que poseen grupos reactivos con isocianato adecuados para la preparación de los prepolímeros son los que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato seleccionados de los grupos que comprenden

amino, carboxilo e hidroxilo, preferentemente hidroxilo. Compuestos reactivos con isocianato particularmente preferentes son polioles que poseen dos o mas grupos hidroxilo y una masa molecular promedio (promedio en número Mn) de 500 a 6000 Dalton, basados particularmente en polioles del tipo poliéter y/o polioles del tipo poliéster. Los poliéteres incluyen polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos basados en óxido de etileno y óxido de propileno, politetrametilenglicoles y politetrahidrofuranos. Preferentemente se usan glicoles lineales o difuncionales que tengan una masa molecular promedio (promedio en número Mn) de 900 a 4000 Dalton.

Los poliésterpolioles alifáticos o aromáticos se obtienen mediante una reacción de policondensación y/o una reacción de poliadición de dioles y ácidos dicarboxílicos, y sus anhídridos y ésteres. Por ejemplo, pueden usarse condensados basados en 1,2-etanodiol o etilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,4-butilenglicol, 1,6-hexanodiol o 1,6-hexametilenglicol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o neopentilglicol y ácido 1,6-hexanodioco o ácido adípico y ácido 1,3-bencenodicarboxílico o ácido isoftálico como poliésteres alifáticos o aromáticos adecuados. Son preferentes los poliésterpolioles alifáticos o aromáticos lineales o difuncionales que tengan una masa molecular promedio (promedio en número Mn) de 900 a 4000 Dalton. Pertenecen igualmente al grupo de los poliésteres los policarbonatos y las policaprolactonas. Los primeros se obtienen haciendo reaccionar fosgeno o carbonatos alifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, carbonato de difenilo o carbonato de dielito, con alcoholes dihidricos o polihídricos. Las últimas se preparan mediante la poliadición de lactonas, tales como, por ejemplo, ε-caprolactona, con compuestos iniciadores que poseen átomos de hidrógeno reactivos, tales como, por ejemplo, agua, alcoholes, aminas o bisfenol A. También son posibles combinaciones sintéticas de poliésteres, policaprolactonas y policarbonatos.

En una realización de la presente invención, el prepolímero de poliuretano (a) está caracterizado adicionalmente porque ni es soluble en agua ni dispersable en agua, es decir, carece sustancialmente de grupos iónicos hidrofílicos tales como ácido carboxílico o sulfonatos libres, o restos no iónicos tales como metoxipolietilenglicol y óxido de polietileno. Por "carece sustancialmente" se entiende que, o bien no hay presencia de grupos hidrofílicos en el prepolímero o bien que están presentes en una proporción reducida que es incapaz de conferir al prepolímero dispersabilidad en agua. La expresión "dispersable en agua" se entiende que significa que los polímeros cuando se suspenden en agua forman espontáneamente dispersiones estables.

En otra realización de la presente invención el prepolímero de poliuretano no comprende dobles enlaces.

En otra realización más de la presente invención, el prepolímero de poliuretano (a) es un prepolímero de poliuretano terminado en isocianato disponible comercialmente tal como Incorez 701, comercializado por Industrial Copolymers Limited, que posee aproximadamente un 4 % de grupos isocianato no reaccionados libres.

El componente (b1) se selecciona del grupo de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico cuyos homopolímeros tienen una Tg inferior a -20 °C, excluidos los ésteres que poseen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ésteres adecuados de este grupo incluyen, pero no están limitados a, acrilato de etilo, acrilato n-propilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, metacrilato de n-dodecilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo y/o mezclas de los mismos. Los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico que comprenden un grupo funcional que posee átomos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano no se considera que forman parte de este grupo incluso aunque sus homopolímeros tengan una Tg inferior -20 °C.

En una realización de la presente invención, el componente (b1) representa del 78 al 99,6 % en peso, preferentemente del 85,5 al 99,6 % en peso, más preferentemente del 85,5 al 97 % en peso del peso total de la mezcla de monómeros (b). En otra realización de la presente invención, el componente (b1) se selecciona de ésteres de ácido acrílico cuyos homopolímeros tienen una Tg inferior a -20 °C, excluidos los ésteres que contienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato.

El componente (b2) se selecciona de los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico cuyos homopolímeros tienen una Tg superior a -20 °C, preferentemente superior a 0 °C, excluidos los ésteres que poseen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato y mezclas de los mismos. Los ejemplos de ésteres de este grupo incluyen, pero no se limitan a, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de iso-propilo, metacrilato de iso-propilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de hexadecilo, metacrilato de hexadecilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. Los ésteres de ácido acrílico que comprendan un grupo funcional que posee hidrógenos activos capaces de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano no se considera que forman parte de este grupo incluso aunque sus homopolímeros tengan una Tg superior a -20 °C.

En una realización, el componente (b2) comprende al menos un éster de ácido acrílico.

En otra realización, el componente (b2) comprende un éster de ácido acrílico y al menos otro éster de ácido acrílico o metacrílico.

En otra realización el componente (b2) representa del 0,1 al 20 %, preferentemente, del 0,1 al 15 %, más preferentemente del 0,1 al 13 % y aún más preferentemente del 4 al 13 % en peso de la cantidad total de la mezcla de monómeros (b).

- 5 En otra realización más el componente (b2) comprende del 0,1 al 6 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso, más preferentemente del 2 al 4 % en peso de la cantidad total de monómeros (b) de al menos un éster de alquilo C₁₂-C₂₄ lineal o ramificado de ácido acrílico o ácido metacrílico.

- 10 El componente (b3) se selecciona del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que posee un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianatos no reaccionados del prepolímero de poliuretano y mezclas de los mismos. Ejemplos de dichos grupos son grupos hidroxilo, grupos amino y grupos glicídilo. Monómeros adecuados de este tipo son, pero no están limitados a, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo y metacrilato de diglicídilo y/o mezclas de los mismos. No existen limitaciones en términos de temperatura de transición vítrea T_g del homopolímero de estos monómeros. En una realización de la presente invención, (b3) se selecciona del grupo que consiste en ésteres de ácido acrílico o metacrílico que poseen al menos un grupo hidroxilo. En una realización más particular es preferente el metacrilato de 2-hidroxietilo.
- 15

En una realización de la presente invención, el componente (b3) representa del 0,2 al 2 % en peso, preferentemente del 0,2 al 1,5 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 0,7 del peso total de la mezcla de monómeros (b).

El componente (b4) se selecciona de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos. En una realización de la presente invención el componente (b4) es ácido metacrílico.

- 20 En una realización de la invención el componente (b4) representa del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso y lo más preferentemente del 0,3 al 1,0 % en peso sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b).

Como se ha descrito anteriormente en el presente documento, el componente (c) es opcional (puede añadirse a un nivel del 0 % en peso sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b)).

- 25 El componente (c1) se selecciona de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico cuyos homopolímeros tienen una T_g inferior a -20 °C, excluyendo los ésteres que poseen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato y mezclas de los mismos. Ejemplos de ésteres adecuados de este grupo incluyen, pero no están limitados a, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, metacrilato de n-dodecilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo y/o mezclas de los mismos. Los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico que comprenden un grupo funcional que posee átomos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano no se considera que forman parte de este grupo incluso aunque su homopolímero tenga una T_g inferior a -20 °C.
- 30

- 35 En una realización de la invención el componente (c1) representa del 80 al 99,8 % en peso, preferentemente del 87 al 99,8 % en peso, más preferentemente del 90 al 99 % en peso sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c).

- 40 El componente (c2) se selecciona de ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico cuyos homopolímeros tienen una T_g superior a -20 °C, preferentemente superior a 0 °C, excluyendo los ésteres que poseen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato y mezclas de los mismos. Ejemplos de ésteres de este grupo incluyen, pero no están limitados a, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de iso-propilo, metacrilato de iso-propilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de hexadecilo, metacrilato de hexadecilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. Los ésteres de ácido acrílico que comprenden un grupo funcional que posee un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano no se considera que forman parte de este grupo incluso aunque su homopolímero tenga una T_g superior a -20 °C.
- 45

En una realización de la invención, el componente (c2) representa del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, sobre la base del peso total de mezcla de monómeros (c).

El componente (c3) se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

- 50 En una realización de la invención, el componente (c3) representa del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 2 % en peso del peso total de la mezcla de monómeros (c).

- 55 Si se desea, el componente (d) puede añadirse a la mezcla de reacción formada por (a), (b) y (c). El componente (d) representa preferentemente del 0,1 al 30 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 20 % en peso de (a), y comprende un compuesto o mezcla de compuestos que carecen de dobles enlaces y que poseen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianatos no reaccionados del prepolímero de poliuretano.

Este componente es un componente reactivo de bajo peso molecular que puede comprender una mezcla de compuestos que poseen hidrógenos activos.

5 En una realización de la invención el componente (d) se selecciona de compuestos que poseen al menos dos hidrógenos activos por molécula, o mezclas de dichos compuestos con compuestos que poseen un hidrógeno activo por molécula.

10 En una realización preferente el componente (d) se selecciona del grupo que consiste en dioles, polioles, diaminas, poliaminas, hidroxialaminas de bajo peso molecular o mezclas de los mismos. En una realización (d) comprende al menos un compuesto que posee dos hidrógenos activos por molécula tales como una hidroxilamina, un diol o una diamina. En una realización más particular el componente (d) comprende una mezcla de un compuesto que posee dos hidrógenos activos por molécula y un compuesto que posee un hidrógeno activo por molécula. En el contexto de la presente invención los compuestos de bajo peso molecular son los que poseen un peso molecular inferior a 1000 Daltons.

15 Ejemplos no limitantes del compuesto (d) son 4,4'-(propano-2-ilideno)difenol (conocido comúnmente como bisfenol A), 1,4-ciclohexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,12-dodecanodiol, polipropilenglicol de bajo peso molecular, 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroquinona-bis-2-hidroxiéter, etilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina y las mezclas de dos o más de ellos. Los dioles y las mezclas de dioles son preferentes. En una realización de la invención, el diol se selecciona de 4,4'-(propano-2-ilideno)difenol y 1,4-ciclohexanodiol.

20 En una realización de la presente invención, la reacción del componente (a) con los componentes (b3) y (d) puede realizarse opcionalmente en presencia de un catalizador (e) adecuado para reacciones de poliadición de hidrógenos activos con poliisocianatos. Si se requiere, estos catalizadores se añaden en cantidades del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 1 % en peso, sobre la base del peso total de componentes (a), (b3) y (d). Ejemplos de catalizadores usuales para reacciones de poliadición con poliisocianatos son, pero no están limitados a, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DTDL), octanoato de estaño(II), trimetilamina, trietilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,4-diazabicyclo[3.2.0]-5-noneno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU). El uso de compuestos de organoestaño es preferente.

30 En otra realización de la presente invención puede añadirse a la mezcla de reacción un iniciador para la polimerización de radicales libres (f). Si se requiere, estos iniciadores se añaden en cantidades del 0,01 al 1 % en peso, preferentemente del 0,05 al 0,7 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 0,5 en peso, sobre la base del peso total de los componentes (b) y (c). El iniciador se selecciona del grupo que consiste en iniciadores térmicos y/o rédox que pueden usarse sin ninguna limitación con respecto a su solubilidad en agua. Los iniciadores térmicos adecuados son bien conocidos en la técnica y comprenden, pero no están limitados a, peróxidos inorgánicos, tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio y peróxido de hidrógeno; peróxidos orgánicos, incluyendo percarbonatos, peróxidos de diacilo tales como peróxido de dibenzoílo, peróxidos de alquilo tales como hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de cumilo y similares, peróxidos de dialquilo tales como hidroperóxido de di-terc-butilo, y peróxidos de acilalquilo tales como peroxibenzoato de terc-butilo; e iniciadores azoicos tales como 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropio-nitrilo), 2,2'-azobisisobutironitrilo y similares. Los ejemplos de iniciadores rédox incluyen, pero no están limitados a, peróxidos inorgánicos emparejados con agentes reductores adecuados tales como sulfitos, metabisulfitos, ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, formaldehidosulfoxilato de sodio, una mezcla de sal de disodio de 2-hidroxi-2-sulfoácido, de sulfito de sodio y de sal de disodio de 2-hidroxi-2-sulfoácido, o una mezcla de sal de disodio de ácido hidroxisulfoacético y de sal de disodio de ácido hidroxisulfoacético, comercializados respectivamente con nombres comerciales de Bruggolite FF6 y Bruggolite FF7 de Bruggemann; e hidroperóxido de terc-butilo y peróxido de hidrógeno junto con ácido ascórbico, Bruggolite FF6 o Bruggolite FF7. Son preferentes iniciadores solubles en agua.

45 Si se desea, puede usarse en la presente invención un agente de transferencia de cadena (g) para controlar el peso molecular del polímero resultante. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena útiles incluyen, pero no están limitados a, los seleccionados del grupo que consiste en alquilmercaptanos de cadena larga tales como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano o similares, tetrabromuro de carbono, alcoholes y mezclas de los mismos. Dicho agente de transferencia de cadena está presente opcionalmente en cantidades inferiores al 5, preferentemente inferiores al 2, más preferentemente inferiores al 0,5 y del modo más preferente inferiores al 0,20 % en peso, sobre la base del peso total de las mezclas de monómeros (b) y (c).

En una realización preferente de la invención al menos uno de los componentes (e) y (f) está presente. En una realización particularmente preferente ambos componentes están presentes.

55 En una realización de la invención la fase acuosa contiene al menos un tensioactivo o emulsionante que ayuda a estabilizar la dispersión formando una emulsión. Los emulsionantes útiles para la presente invención incluyen los seleccionados del grupo que consiste en emulsionantes aniónicos, emulsionantes catiónicos, emulsionantes no iónicos y mezclas de los mismos. Son preferentes los emulsionantes aniónicos y no iónicos. Estos emulsionantes

pueden contener uno o varios grupos olefinicamente insaturados. También pueden usarse tensioactivos poliméricos u oligómeros con actividad de superficie siempre que formen micelas cuando se añaden a la dispersión híbrida.

5 Los ejemplos de emulsionantes aniónicos incluyen, pero no se limitan a, alquilsulfatos tales como laurilsulfato de sodio, alquilarilsulfonatos tales como dodecylbencenosulfonato de sodio, sulfatos de polioxietilentalquiléter, sulfatos de polioxietilentalquilfeniléter y derivados de sulfonatos de difenilo. Son particularmente preferentes emulsionantes aniónicos de derivados de sulfonato de difenilo tales como los disponibles de Dow Chemical Co con la denominación comercial Dowfax 2A1 y Dowfax 3B2.

Los emulsionantes no aniónicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, polioxietilentalquiléteres o polioxietilentalquilfeniléteres.

10 Los tensioactivos reactivos adecuados incluyen, pero no están limitados a, polioxietilentalquilfeniléteres comercializados con la denominación comercial Niogen® (Montello Inc); sulfatos amónicos de polioxietilentalquilfeniléter comercializados con la denominación comercial Hitenol® (Montello Inc); Maxemul™ 6106 (disponible de Uniquema), que posee la hidrofiliidad tanto de éster de fosfonato como de etoxilo; aliloxihidroxipropilsulfonato de sodio (disponible de Rhodia como SIPOMER COPS-1™); y derivados de alilsulfosuccinatos (tales como TREM LT-40™ (disponible de Henkel).

Los tensioactivos poliméricos adecuados incluyen, pero no están limitados a, polímeros acrílicos disponibles comercialmente con la denominación comercial "JONCRYL" de BASF.

20 Estos emulsionantes pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. La cantidad de emulsionante usado es, por ejemplo, de aproximadamente 0,2 a 10 partes en peso, preferentemente de aproximadamente 0,5 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la mezcla total de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c).

En una realización de la presente invención el prepolímero de poliuretano se selecciona para que sea soluble en la mezcla de monómeros (b) y (c), preferentemente en la mezcla de monómeros (b).

25 La composición adhesiva según la presente invención comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos, preferentemente del 40 al 60 % en peso en sólidos, dispersados en un medio acuoso, en la que los sólidos comprenden un polímero híbrido de poliuretano/acrílico obtenido por los procedimientos descritos anteriormente.

De forma más específica, la composición adhesiva según la presente invención comprende un polímero híbrido de poliuretano-acrílico que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

(I) formar una dispersión acuosa que comprende:

30 (a) del 1 al 35 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de uno o más prepolímeros de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua que comprenden grupos isocianato no reaccionados libres.

(b) del 45,5 al 99 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de una mezcla de monómeros que comprende:

35 (b1) del 67 al 99,6 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

40 (b2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

45 (b3) del 0,2 al 3 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano; y

(b4) de 0,1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(d) opcionalmente, uno o más compuestos carentes de enlaces dobles que tienen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano;

50 (e) opcionalmente, un catalizador;

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(II) opcionalmente, hacer reaccionar la dispersión

(III) opcionalmente, añadir:

5 (c) del 0 al 43 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de una mezcla de monómeros opcionalmente dispersados en agua que comprende:

(c1) del 70 al 99,8 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

10 (c2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

15 (c3) del 0,1 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(IV) hacer reaccionar la mezcla para formar una dispersión de partículas híbridas de poliuretano-polímero acrílico que comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos.

20 En una realización de la invención la composición adhesiva comprende además del 0,1 al 60 % en peso de (a)+(b)+(c) dispersados en el medio acuoso de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en emulsionantes, desespumantes, agentes adherentes, pigmentos, humectantes, cargas, agentes de curado, espesantes, agentes de humectación, biocidas, promotores de la adhesión, colorantes, ceras, estabilizantes UV y antioxidantes.

25 La resistencia al cizallamiento de las composiciones se mide usando los procedimientos que se describen a continuación:

Resistencia al cizallamiento:

30 (a) Ensayo de cizallamiento de capacidad de sostenimiento: el sustrato usado fue una película de polipropileno tratado descargado electrostáticamente de un espesor de 29 µm. Se extendió látex sobre este sustrato, produciendo una película húmeda de 120 µm. Esta película se dejó secar durante 30 minutos a temperatura ambiente y después se dispuso en un horno a 60 °C durante 30 minutos. El procedimiento consiste en aplicar con presión un área estándar del adhesivo (2,5 cm x 2,5 cm) en un panel de acero inoxidable (AI) y aplicarle un peso estándar (1 kg) hasta que se produce la rotura. Las medidas se llevaron a cabo a 70 °C. Cuando más largo es el tiempo requerido para la rotura, mayor es la resistencia al cizallamiento.

35 (b) Ensayo SAFT: el sustrato usado fue una película de Poliéster PET 23 de 23 µm de espesor. Los látex se extendieron sobre este sustrato produciendo una película húmeda de 120 µm. La película se dejó secar durante 30 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se mantuvo a 60 °C durante 30 minutos. Una tira de adhesivo de 2,5 cm x 2,5 cm se adhirió a un sustrato de acero inoxidable. Después, se aplicó 1 kilo de peso y se aumentó la temperatura gradualmente y de forma constante a una velocidad de 1 °C/min hasta 210 °C. La temperatura a la que el peso cae es la temperatura SAFT. Cuanto mayor es la temperatura SAFT mayor es la resistencia al cizallamiento a temperatura elevada.

En otro aspecto la invención se refiere a un material laminado recubierto sensible a la presión que comprende una lámina de soporte flexible y un recubrimiento de la composición adhesiva tal como se ha definido previamente.

EJEMPLO COMPARATIVO 1: formulación de PSA estándar I

45 Una mezcla de monómeros que contenía 436,50 g de acrilato de 2-etilhexilo, 4,50 g de metacrilato de metilo, 4,50 g de ácido metacrílico, 4,50 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 16,20 g de acrilato de estearilo se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 20 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 60,01 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 3,28 g de SLS.

50 El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,88 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) que contenía 0,21 g de

KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 21,69 g de una solución acuosa de KPS que contenía 0,85 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (minutos)	SAFT (°C)
2,5 ± 0,5	137±2

5 EJEMPLO COMPARATIVO 2: formulación de PSA estándar II

Una mezcla de monómeros que contenía 850,5 g de acrilato de n-butilo, 49,5 g de metacrilato de metilo, 9 g de ácido acrílico, 36 g de metacrilato de 2-hidroxietilo y 36 g de acrilato de estearilo se dispersó en una solución acuosa formada por 828 g de agua y 40,8 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos.

- 10 El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 2 L equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 15,5 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) que contenía 0,85 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 47,15 g de una solución acuosa de KPS que contenía 2,60 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante otra hora.

SAFT (°C)
179±43

15 EJEMPLO COMPARATIVO 3: Híbrido IV. Prepolímero de poliuretano carente de grupos isocianatos

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 373,61 g de acrilato de n-butilo (b1), 38,04 g de metacrilato de metilo (b2), 17,1 g de acrilato de estearilo (b2), 2,78 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,75 g de ácido metacrílico (b4) se mezcló con 31,25 g de un poliuretano (PU) carente de grupos isocianato disuelto en acrilato de butilo (72 % peso/peso) (a). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 550,0 g de agua, 0,75 g de NaHCO₃ y 31,6 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 53,0 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 3,0 g de SLS.

- 20 El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 7,48 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,32 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 7,33 g de una solución acuosa de KPS que contenía 0,33 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

SAFT (°C)
140±5 °C

EJEMPLO 1: Híbrido I

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,08 g de metacrilato de metilo (b2), 16,20 g de acrilato de estearilo (b2), 2,02 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 8,86 g de bisfenol A (d) y 0,23 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 42,7 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,7 g de SLS.

- 35 El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,19 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,19 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 20,1 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,76 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 2: Híbrido II

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 362,47 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 34,43 g de metacrilato de metilo (b2), 16,20 g de acrilato de estearilo (b2), 4,05 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 7,84 g de bisfenol A (d) y 0,23 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 375,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 16,71 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,46 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 3,84 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,16 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 14,78 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,65 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

SAFT (°C)
>210 °C

EJEMPLO 3: Híbrido III

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 637,7 g de acrilato de n-butilo (b1), 63,05 g de metacrilato de metilo (b2), 28,5 g de acrilato de estearilo (b2), 4,64 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 7,12 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 37,5 g de Incorez 701 (a), 4,21 g de bisfenol A (d) y 0,37 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 600,0 g de agua, 1,25 g de NaHCO₃ y 31,6 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 85,5 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 5,5 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 2 L equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 21,57 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,76 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 77,55 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 1,45 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

SAFT (°C)
>210 °C

EJEMPLO 4: Híbrido V

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 4,05 g de metacrilato de metilo (b2), 16,20 g de acrilato de estearilo (b2), 4,05 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 6,12 g de bisfenol A (d) y 0,22 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 41,60 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,59 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,80 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,23 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 21,22 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,75 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 5: Híbrido VI

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 414,68 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 4,28 g de metacrilato de metilo (b2), 17,16 g de acrilato de estearilo (b2), 4,28 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,28 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 22,5 g de Incorez 701 (a), 1,12 g de bisfenol A (d) y 0,22 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 19,42 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 66,22 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,81 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 7,05 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,18 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 20,37 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,73 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en Al (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 6: Híbrido VII

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 523,8 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,35 g de metacrilato de metilo (b2), 21,6 g de acrilato de estearilo (b2), 4,45 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 5,40 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 60,0 g de Incorez 701 (a), 2,57 g de bisfenol A (d) y 0,30 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 500,0 g de agua, 0,93 g de NaHCO₃ y 24 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 56,5 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 3,62 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 7,65 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,29 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 29,67 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 1,04 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en Al (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 7: Híbrido VIII

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,07 g de metacrilato de metilo (b2), 16,20 g de acrilato de estearilo (b2), 2,03 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 0,67 g de bisfenol A (d) y 0,22 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 44,52 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,86 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,19 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,19 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 25,57 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,77 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en Al (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 8: Híbrido IX

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,07 g de metacrilato de metilo (b2), 16,20 g de acrilato de estearilo (b2), 2,03 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 0,34 g de 1,4-ciclohexanodiol (d) y 0,22 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 42,63 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,71 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,21 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,19 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 23,93 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,72 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	190±4,2 °C

EJEMPLO 9: Híbrido X

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 523,8 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 5,4 g de metacrilato de metilo (b2), 21,6 g de acrilato de estearilo (b2), 5,4 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 5,4 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 60,0 g de Incorez 701 (a), 8,16 g de bisfenol A (d) y 0,30 g de catalizador DBTDL (e) y 0,054 g de mercaptano de n-dodecilo (g). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 500,0 g de agua, 0,95 g de NaHCO₃ y 24 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 55,71 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 3,50 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 8,76 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,31 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 30,39 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 1,11 g de KPS durante 3 horas. A continuación, el reactor se mantuvo a 80 °C durante dos horas.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	203±9,2 °C

EJEMPLO 10: Híbrido XI

Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,08 g de metacrilato de metilo (b2), 16,2 g de acrilato de estearilo (b2), 2,02 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 0,67 g de bisfenol A (d) y 0,23 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 40,0 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,0 g de SLS.

El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,0 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,19 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 20,1 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,76 g de KPS durante 3 horas y la mezcla se dejó reaccionar durante otra hora.

Se llevó a cabo un segundo período de alimentación de 1 hora, en el que se alimentaron al reactor dos corrientes, la primera compuesta por una dispersión formada por una mezcla de monómeros (met)acrílicos (c) que contenía 48,5 g de acrilato de 2-etilhexilo (c1), 1,0 g de metacrilato de metilo (c2) y 0,5 g de ácido metacrílico (c3) y 0,03 g de mercaptano de n-dodecilo (g) dispersados en una solución acuosa formada por 2,22 g de Dowfax 2A1 y 45,0 g de agua, y la segunda compuesta por 8,0 g de solución acuosa de persulfato potásico (KPS) que contenía 0,25 g de KPS (f). Finalmente, el reactor se mantuvo a 80 °C durante una hora.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	>210 °C

EJEMPLO 11: Híbrido XII

5 Una mezcla de monómeros (met)acrílicos (b) que contenía 392,85 g de acrilato de 2-etilhexilo (b1), 6,08 g de metacrilato de metilo (b2), 16,2 g de acrilato de estearilo (b2), 2,02 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (b3) y 4,05 g de ácido metacrílico (b4) se mezclaron con 45,0 g de Incorez 701 (a), 0,67 g de bisfenol A (d) y 0,23 g de catalizador DBTDL (e). Esta mezcla se dispersó en una solución acuosa formada por 350,0 g de agua, 0,74 g de NaHCO₃ y 18 g de Dowfax 2A1 usando medios mecánicos. Se añadieron a la dispersión 40,0 g de una solución acuosa de laurilsulfato de sodio (SLS) que contenía 2,0 g de SLS.

10 El 20 % de la dispersión se dispuso en un reactor de vidrio de 750 ml equipado con agitación. La temperatura se elevó a 80 °C y se añadieron 6,0 g de una solución acuosa de persulfato de potasio (KPS) (f) que contenía 0,19 g de KPS de una vez y se hizo reaccionar durante 1 hora. Después se alimentaron al reactor el resto de la dispersión y 20,1 g de una disolución acuosa de KPS que contenía 0,76 g de KPS durante 3 horas y la mezcla se dejó reaccionar durante otra hora.

15 Se llevó a cabo un segundo período de alimentación de 1 hora, en el que se alimentaron al reactor dos corrientes, la primera compuesta por una dispersión formada por una mezcla de monómeros (met)acrílicos (c) que contenía 48,5 g de acrilato de 2-etilhexilo (c1), 1,0 g de metacrilato de metilo (c2) y 0,5 g de ácido metacrílico (c3) y 0,05 g de mercaptano de n-dodecilo (g) dispersados en una solución acuosa formada por 2,22 g de Dowfax 2A1 y 45,0 g de agua y la segunda compuesta por 8,0 g de solución acuosa de persulfato potásico (KPS) que contenía 0,25 g de KPS (f). Finalmente, el reactor se mantuvo a 80 °C durante una hora.

Resistencia al cizallamiento a 70 °C en AI (horas)	SAFT (°C)
Más de 65 horas sin rotura	198±7 °C

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una composición adhesiva que comprende las etapas de:

(I) formar una dispersión acuosa que comprende:

(a) del 1 al 35 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de uno o más prepolímeros de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua que comprenden grupos isocianato no reaccionados libres.

(b) del 45,5 al 99 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a), mezcla de monómeros (b) y mezcla de monómeros (c), de una mezcla de monómeros que comprende:

(b1) del 67 al 99,6 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b3) del 0,2 al 3 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano; y

(b4) de 0,1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(d) opcionalmente, uno o más compuestos carentes de enlaces dobles que tienen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano;

(e) opcionalmente, un catalizador;

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(II) hacer reaccionar la mezcla de la etapa anterior para formar una dispersión de partículas híbridas de poliuretano-polímero acrílico que comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las etapas adicionales siguientes se llevan a cabo entre las etapas (I) y (II):

(III) hacer reaccionar la dispersión de la etapa (I)

(IV) añadir a la mezcla de reacción de la etapa (III):

(c) del 0 al 43 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de una mezcla de monómeros opcionalmente dispersados en agua que comprende:

(c1) del 70 al 99,8 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(c2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(c3) del 0,1 al 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (c), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(f) opcionalmente, un iniciador de radicales libres; y

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(V) opcionalmente hacer reaccionar la dispersión.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende las etapas de:

(I) formar una dispersión acuosa que comprende:

(a) del 1 al 35 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a) y mezcla de monómeros (b), de uno o más prepolímeros de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua que comprenden grupos isocianato no reaccionados libres

(b) del 65 al 99 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de prepolímero (a) y mezcla de monómeros (b), de una mezcla de monómeros que comprende:

(b1) del 67 al 99,6 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b2) del 0,1 al 20 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico seleccionados del grupo que comprende los ésteres cuyo homopolímero tiene una Tg superior a -20 °C, pero no incluye los ésteres que tienen hidrógenos activos capaces de reaccionar con grupos isocianato;

(b3) del 0,2 al 3 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico que comprenden un grupo funcional que tiene un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano; y

(b4) de 0,1 a 10 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b), de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos

(d) opcionalmente, uno o más compuestos carentes de enlaces dobles que tienen al menos un hidrógeno activo capaz de reaccionar con los grupos isocianato no reaccionados del prepolímero de poliuretano;

(e) opcionalmente, un catalizador;

(g) opcionalmente, un agente de transferencia de cadena

(Ia) añadir un iniciador de radicales libres (f)

(II) hacer reaccionar la mezcla para formar una dispersión de partículas híbridas de poliuretano-polímero acrílico que comprende del 30 al 70 % en peso de sólidos.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 caracterizado porque el componente (c) está presente en una cantidad de hasta el 43 % en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de monómeros (b) y en el que la dispersión de la etapa (I) se hace reaccionar antes de la adición del componente (c).

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la fase acuosa contiene al menos un tensioactivo.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el componente (b2) comprende del 0,1 al 6 % en peso de la cantidad total de monómeros (b) de al menos un éster de alquilo C₁₂-C₂₄ lineal o ramificado de ácido acrílico o metacrílico.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto (b3) es un éster de acrilato o metacrilato que posee al menos un grupo hidroxilo.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el componente (d) se selecciona de compuestos que poseen al menos dos hidrógenos activos por molécula, o mezclas de dichos compuestos con compuestos que poseen un hidrógeno activo por molécula.

9. Procedimiento según la reivindicación 8 en el que el componente (d) se selecciona del grupo que consiste en dioles, polioles, diaminas, poliaminas, hidroxilaminas con un peso molecular de hasta 1000 Daltons o mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según la reivindicación 9 en el que el componente (d) es un diol.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la dispersión acuosa es una miniemulsión.

12. Composición adhesiva obtenible mediante el procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

- 5 13. Composición adhesiva según la reivindicación 12 en la que la composición comprende adicionalmente del 0,1 al 60 % en peso de (a)+(b)+(c) dispersados en el medio acuoso de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en emulsionantes, desespumantes, agentes adherentes, pigmentos, humectantes, cargas, agentes de curado, espesantes, agentes de humectación, biocidas, promotores de la adhesión, colorantes, ceras, estabilizantes UV y antioxidantes.
14. Material laminado recubierto sensible a la presión que comprende una lámina de soporte flexible y un recubrimiento de la composición adhesiva tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13.