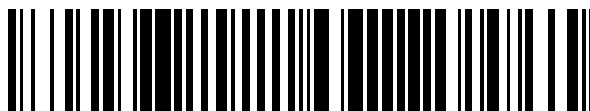


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 927**

51 Int. Cl.:

C09J 133/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2004 E 04023994 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 1522568**

54 Título: **Adhesivo y su uso**

30 Prioridad:

10.10.2003 DE 10348222

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

10.05.2013

73 Titular/es:

**BELLAND TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
KUHLENFELSER STRASSE 47
91278 POTTENSTEIN, DE**

72 Inventor/es:

**LEDER, HERBERT y
HAMMER-WOLF, ELVIRA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 402 927 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo y su uso

- 5 [0001] La invención se refiere a un adhesivo a base de un polímero, que en contacto con la humedad acuosa puede volverse adhesivo, así como su utilización.
- 10 [0002] Los productos industriales con características autoadhesivas son bastante conocidos en el uso diario, ejemplos de ello son los tipos más variados de láminas y cintas adhesivas, que se emplean, entre otros, en el sector del embalaje, de la construcción o del mueble así como también en la industria del metal, del vidrio y del automóvil o también productos de oficina como cintas adhesivas, etiquetas adhesivas o notas adhesivas. Tienen en común que están recubiertos con adhesivo por un lado o, según su aplicación especial, también por ambos lados para pegarlos en substratos diferentes.
- 15 [0003] La producción, el manejo y también la posterior eliminación según el uso de estos productos autoadhesivos recubiertos presentan algunas desventajas conocidas.
- 20 [0004] En el caso de adhesivos autoadhesivos es necesario proteger la capa del adhesivo con un material de base, como papel siliconado, para que no pierdan su propiedad antes de su uso, p. ej., por ensuciamiento, o en el caso de las láminas, para que las capas de lámina no se peguen la una sobre la otra. Una vez utilizado, el material de base se presenta como residuo no reciclable y representa, por consiguiente, un problema de eliminación de residuos.
- 25 [0005] Tras su uso, la eliminación de láminas adhesivas o etiquetas adhesivas, p.ej., de artículos de porcelana o de vidrio conlleva frecuentemente grandes dificultades. Las etiquetas y láminas, por ejemplo, se pueden eliminar sólo manualmente, la eliminación de restos de material adhesivo se produce sólo con gran esfuerzo a menudo mediante la aplicación de disolventes orgánicos.
- 30 [0006] La fabricación apropiada de las láminas adhesivas sin revestimiento de material adhesivo a base de etilvinilacetato (EVA) o cloruro de polivinilo flexible (PVC-flexible) y polietileno de baja densidad (LDPE) con los correspondientes agentes adherentes es igualmente conocida. Estas láminas poseen sólo una fuerza adhesiva débil. Su adherencia es adecuada principalmente para la fijación de lámina sobre lámina, por eso sólo se pueden aplicar de forma limitada como láminas de envoltura para el embalaje industrial y en el embalaje para alimentos.
- 35 [0007] Hay también adhesivos hidrosolubles. Estos tienen la desventaja de que, en el caso de utilizar demasiada agua, se diluyen o se desprenden y ya no pegan más.
- 40 [0008] Del documento EP 0 022 636 A1 se conoce una composición de material adhesivo activable mediante agua. La composición presenta una sustancia polimérica a base de un copolímero de metil vinil éter y anhídrido de ácido maleico y un reticulante a base de epóxidos polifuncionales y aziridina polifuncional. La mezcla de material adhesivo compuesta de este modo se puede usar, por ejemplo, para pegar láminas poliméricas.
- 45 [0009] El objeto de la invención es el uso de una lámina de una combinación de polímeros bifásica, disoluble en álcali acuoso que comprende
- a. un copolímero o terpolímero soluble en álcali de un ácido monocarboxílico α - β -insaturado, que posee grupos carboxilos repartidos de forma esencialmente uniforme sobre la cadena de molécula, como fase continua y
 - b. un copolímero o terpolímero no soluble en álcali acuoso, que presenta grupos epóxido a lo largo de su cadena de polímeros, como fase de dispersión fina discontinua, donde
 - c. los grupos epóxido libres situados en la superficie de las partículas poliméricas de la fase discontinua están enlazados entre sí mediante esterificación con una parte de los grupos carboxílicos del polímero de la fase continua y los demás grupos carboxilos se presentan de forma inalterada,
- 50 como lámina adhesiva.
- 55 [0010] La combinación de polímeros fue descrita ya en el documento EP 0 928 316 B1, a cuyo contenido se hace referencia con esto. Se conoce como fundido, polvos y en forma de láminas. El documento WO 98/7778 describe bolsas de detergente disolubles en álcali de láminas de la combinación de polímeros.
- 60 [0011] Sorprendentemente se descubrió que esta combinación de polímeros puede formar en estado húmedo un enlace adhesivo tanto en superficies lisas como también en superficies estructuradas, como p. ej. en vidrio, superficies de metal, materiales sintéticos, textiles no tejidos, tejidos, barnices, papel o láminas del mismo tipo. El enlace anterior presenta, tras el secado, también en las superficies lisas una resistencia excepcionalmente alta a fuerzas mecánicas. En estado seco, el mismo polímero no es adhesivo.
- 65 [0012] La combinación de polímeros puede hacerse adhesiva mediante la aplicación de humedad acuosa, sin embargo no se disuelve por ello. Los productos de esta combinación de polímeros pueden pegarse sin revestimiento de material adhesivo adicional o servir incluso como adhesivo. Las desventajas descritas arriba y las restricciones no se presentan en la aplicación según la invención.

- 5 [0013] La humedad necesaria se puede suministrar como vapor o de forma líquida, en el último caso mediante la aplicación directa o indirecta en forma de untura, gotas, riego, inyecciones o esparcido mediante una tobera. La humectación puede tener lugar tanto por un lado como por ambos, en el último caso, p. ej. también mediante la inmersión completa del material de láminas en agua.
- [0014] Los productos de esta combinación de polímeros son estables en medios acuosos ácidos y neutros, sin embargo, en lejías acuosas es posible, con especial ventaja, disolver por completo los productos. Mediante la acidificación, la combinación de polímeros se precipita nuevamente y se suministra a un ciclo de reciclado.
- 10 [0015] La invención se refiere a también un procedimiento de pegado o adhesión de objetos con la combinación de polímeros.
- [0016] En este punto se debe hacer hincapié que la humedad acuosa sin álcali es suficiente para provocar el efecto adhesivo deseado de la combinación de polímeros. Mediante la adición de medios alcalinos se puede diluir la combinación de polímeros en la superficie o puede ser completamente disuelta, para la aplicación según la invención no se prevé preferiblemente un ambiente alcalino.
- 15 [0017] El enlace de la combinación de polímeros en las superficies de los sustratos arriba indicados es suficiente también en un ambiente húmedo, siempre y cuando no actúen unas fuerzas esencialmente mecánicas sobre la unión. Sin embargo, si la combinación de polímeros adhesiva no se moja con mucha agua, la unión puede ser disuelta de nuevo. De esa manera, la combinación de polímeros se puede eliminar sin dejar residuos, lo cual consiste en una ventaja esencial de la aplicación según la invención.
- 20 [0018] En una forma de realización posible, la lámina se puede retirar de los sustratos sin dejar residuos mediante la adición suficiente de agua. Preferentemente, la lámina se puede retirar, particularmente disolver, de los sustratos sin dejar residuos mediante la suficiente adición de medios alcalinos.
- 25 [0019] Para láminas y polvo de la combinación de polímeros hay una multitud de posibilidades de aplicación.
- [0020] Según la invención, la lámina puede ser desde transparente hasta de un color lechoso o ser opaco. Particularmente, la lámina contiene pigmentos.
- 30 [0021] En una forma de realización preferida, la lámina de la combinación de polímeros es opaca, lo cual se puede conseguir mediante la introducción de pigmentos en el copolimerizado. De este modo, se consigue una coloración blanca, p. ej., mediante adición de dióxido de titanio. Sin adiciones de pigmento, las láminas son desde transparentes hasta de un color lechoso. Según la invención, particularmente puede estar previsto, que la lámina esté impresa, particularmente que esté prevista con al menos una tinta soluble en álcali acuoso. Las láminas pueden estar cubiertas, particularmente imprimidas, en algunas partes o por completo, con al menos una capa de pintura. Como tintas se usan preferiblemente aquellas que son solubles en álcali acuoso y preferiblemente insolubles en un medio neutro hasta ácido.
- 35 [0021] De este modo, las láminas se pueden usar de la combinación de polímeros por ejemplo como etiqueta, sin que sea necesario un revestimiento con pegamento adhesivo, como es necesario por ejemplo para las etiquetas descritas en el documento EP 0 316 676 B1. Preferentemente se utiliza la combinación de polímeros como etiqueta separable.
- 40 [0022] La combinación de polímeros se usa en otra forma de realización como lámina protectora para superficies lisas como vidrio, metal y plástico, así como para superficies cubiertas.
- 45 [0023] Las láminas de la combinación de polímeros se pueden adherir a toda la superficie o sólo en algunas partes, preferiblemente las láminas se pegan a toda la superficie o sólo en algunas partes. Sirven excelentemente como recubrimiento de protección o revestimiento protector adhesivo puntual, particularmente en el caso de transportes, almacenamiento temporal y almacenamiento de bienes y productos. Preferentemente, la combinación de polímeros se utiliza como lámina protectora particularmente en el caso de transporte, almacenamiento temporal y almacenamiento de bienes, preferentemente de automóviles o muebles. Una necesidad de recubrimientos de protección y revestimientos protectores consiste en muchos sectores y ramas industriales, particularmente en los sectores ya mencionados al principio del transporte, de la construcción, sanitario o del mueble, o por ejemplo también en la industria del vidrio, del metal o del automóvil.
- 50 [0024] Los recubrimientos de la combinación de polímeros se pueden fabricar como lámina mediante la adhesión. Otro campo de aplicación posible para dichos recubrimientos es la protección contra grafitis. Preferentemente se usa la combinación de polímeros como recubrimiento, preferiblemente como recubrimiento de protección, particularmente para la protección contra grafitis. Aquí es preferente la aplicación para la protección de instalaciones de transporte como vagones de tren.
- 55 [0025] El espesor y anchura de la lámina se fijan según el respectivo uso previsto y se pueden adaptar conforme a él. El grosor de lámina varía generalmente de 10 µm hasta 200 µm, particularmente para láminas protectoras es suficiente de 25 µm hasta 60 µm. La anchura se puede elegir a voluntad dependiendo de su fabricación y se encuentra generalmente entre 20 cm y 800 cm, particularmente en el área de 50 cm hasta 120 cm.
- 60
- 65

5 [0026] La combinación de polímeros se puede elaborar también como adhesivo de fusión, particularmente en combinación con la adhesión acuosa. También en este caso, se un enlace duradero forma en superficies lisas y estructuradas. Junto con una adhesión debida a la aplicación de humedad acuosa, la combinación de polímeros puede ser utilizada como lámina en un proceso adhesivo polifásico, donde en una primera fase se pega con humedad y en otra fase se pega en caliente.

[0027] En otra forma de realización se usa la combinación de polímeros en unos procesos adhesivos polifásicos, donde la combinación de polímeros se pega con humedad y en otra fase se pega en caliente.

10 [0028] Se puede aplicar el pegado húmedo y/o en caliente de la combinación de polímeros en la fabricación de materiales compuestos, particularmente en la fabricación de laminado. La combinación de polímeros se usa preferiblemente como adhesivo en procedimientos de laminado. Por lo tanto, la combinación de polímeros por un lado, como ya se ha explicado, puede ser usada como adhesivo puro, por otra parte el polímero adhesivo funciona, con ventaja especial, como capa intermedia, particularmente como capa intermedia permeable al vapor. En otra forma de realización se usa la combinación de polímeros como capa intermedia, particularmente como capa intermedia permeable al vapor, en materiales compuestos, particularmente en laminados.

[0029] El mecanismo adhesivo en el que se basa la invención puede ser descrito como sigue:

20 [0030] Las láminas y el polvo de la combinación de los polímeros descritos son polares debido a los mencionados grupos carboxilos libres distribuidos por toda la cadena de polímeros de la fase continua. Esto significa que son hidrófilos, por lo tanto, poseen una gran afinidad al agua. Por lo tanto, estos pueden coger agua según la dureza y el contenido de grupos carboxilos libres. De este modo, las moléculas de agua se almacenan en el polímero, actúan como plastificante y aumentan la movilidad de las cadenas de polímeros. Las láminas o el polvo son flexibles y pegajosos y se pueden aplicar, en este estado, sobre superficies de sustrato diferentes. La alta polaridad de la combinación de polímeros permite una unión resistente a los sustratos. Mediante el posterior procedimiento de secado, el efecto plastificante se pierde y aparece nuevamente el estado originario de la combinación de polímeros. Sin embargo, la adhesión a las superficies de sustrato permanece intacta.

30 [0031] La presente invención se refiere además a una lámina adhesiva de una combinación de polímeros bifásica, disoluble en álcali acuoso que comprende
 a. un copolímero o terpolímero soluble en álcali de un ácido monocarboxílico α - β -insaturado, que posee grupos de carboxilos repartidos de forma esencialmente uniforme sobre la cadena de molécula, como fase continua y
 35 b. un copolímero o terpolímero no soluble en álcali acuoso, que presenta grupos epóxido a lo largo de su cadena de polímeros, como fase de dispersión fina discontinua, donde
 c. los grupos epóxido libres situados en la superficie de las partículas poliméricas de la fase discontinua están enlazados entre sí mediante esterificación con una parte de los grupos carboxílicos del polímero de la fase continua y los demás grupos COOH se presentan de forma inalterada, donde la combinación de polímeros se hace adhesiva mediante la adición de humedad acuosa.

40 [0032] La fabricación del polímero de ácido metacrílico o acrílico se realiza como se describe en la patente EP 0 928 316 B1, donde en lugar de una polimerización en la fusión, puede ser preferida una polimerización de disolvente en disolventes orgánicos y puede conllevar a tamaños de molécula favorables, particularmente para las características de adhesión.

45 [0033] La producción de compuestos se realiza para la combinación de polímeros, como se describe en el documento EP 0 928 316 B1, preferiblemente en la fusión.

50 [0034] Otras características de la invención resultan de la descripción sucesiva de formas de realización preferidas en cooperación con las reivindicaciones secundarias. A este respecto, las características individuales pueden ser realizadas para sí mismas respectivamente o para varias en combinación entre sí en una forma de realización de la invención.

Ejemplos:

55 [0035] La dureza y el carácter hidrófilo de la producción de compuestos poliméricos bifásica se puede ajustar, entre otras cosas, mediante la composición de los polímeros de matriz que contienen grupos COOH (compárese tabla 1). En la mezcla de monómeros, la proporción de ácidos carboxílicos α - β -insaturados generalmente asciende a 20 - 40% de peso, preferentemente 25 - 35%. Ésteres de los ácidos carboxílicos α - β -insaturados están contenidos en una proporción de 20 - 60% de peso, preferentemente 40 - 60%, y la proporción de estireno, cuando existe, asciende a 5 - 50% de peso, particularmente 15 - 25%. De este modo, por ejemplo, con contenido de estireno ascendente disminuye también la permeabilidad al vapor y la capacidad de absorción de agua de las correspondientes láminas colocadas.

Tabla 1: composición y características del polímero de matriz con grupos carboxilos.

Polímero de matriz	1	2	3	4
--------------------	---	---	---	---

Butilacrilato en %	57,5	52	48	20
Ácido acrílico en %	27,5	29	30	33 (ácido metacrílico)
Estireno en %	15	19	22	47
Contenido de grupos carboxilos en %	16	17	18	18
Tg in °C	45	50	61	110

[0036] La proporción de peso de los polímeros que presentan grupos COOH con respecto al modificador de resistencia a los golpes que presenta grupos epóxido en la lámina asciende a 9 : 1 hasta 1 : 1, particularmente 5 : 1 hasta 1,8 : 1.

[0037] La producción de compuestos del polímero con grupos carboxilos con el modificador de resistencia a los golpes se realiza dirigido por ordenador, donde a la mezcla todavía se le puede añadir polietileno de muy baja densidad (VLDPE), medios antibloqueo como sílice o talco, deslizantes como ácido esteárico, amida de ácido esteárico o etilenamina y estabilizadores de tratamiento de la familia de los fenoles con impedimento estérico pueden añadir hasta el 10% de peso.

Tabla 2: composición y características de láminas de la combinación de polímeros difásica.

Compuesto de láminas	1	2	3	4	5
Polímero de matriz con grupos carboxilos en %	55,5	61	58	62	58
Componentes de resistencia a los golpes con epoxi en %	40	35	40	35	40
VLDPE en %	2	2		2	
Deslizantes en %	1	2		1	2
Medios antibloqueo en %	0,5		2		
Estabilizador en %	1				
		Lámina A	Lámina B	Lámina C	Lámina D
Resistencia a la tracción MR/QR n/mm2 à	20/18	24/24	20/18	24/20	29/31
Alargamiento de rotura MR/QR %	250/300	240/180	170/180	230/190	6/7
Absorción de agua %	16	10	10	14	< 1
Permeabilidad al vapor g/m2 à/24h	85	40	50	66	< 5
Tg en °C	46	46	50	59	98

[0038] Con las láminas seleccionadas se hicieron pruebas de adherencia con agua neutra con los siguientes resultados:

Tabla 3: valoración de la adherencia: 1 - lámina no separable; 2 - lámina separable difícilmente, se rompe parcialmente; 3 - lámina separable difícilmente, ninguna rotura; 4 - lámina ligeramente separable; 5 - sin adhesión.

Lámina (% estireno)	A (8)	B (11)	C (14)	D (30)
Vidrio	1	2	2	5
Aluminio	1	3	4	5
LDPE	4	5	5	
No tejido de pp	5			
Papel de escribir		4		
Papel satinado		4		
Acero, inoxidable		2		
Chapa de acero, galvanizada		2		

[0039] En otros ensayos se examinó la adhesión que presentaba el pegado de lámina sobre lámina.

Tabla 4: pruebas de adhesión "lámina sobre lámina". Valoración de la adhesión como en la tabla 3.

Lámina sobre lámina	A	B	C	D
A	1	1	1	1
B	1	1	1	1
C	1	2	4	5
D	1	1	5	5

[0040] Mediante humectación con lejía de sosa del 0,5%, las láminas A, B y C también se pueden pegar bien sobre aluminio, papel para escribir y chapa de acero galvanizada. La adhesión no se ve influida por el secado acelerado en el armario secador a 40 °C.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una combinación de polímeros bifásica, disoluble en álcali acuoso en forma de una lámina que comprende
- 5 a. un copolímero o terpolímero soluble en álcali de un ácido monocarboxílico α - β -insaturado, que posee grupos carboxilos repartidos de forma esencialmente uniforme sobre la cadena de molécula, como fase continua y
- b. un copolímero o terpolímero no soluble en álcali acuoso, que presenta grupos epóxido a lo largo de su cadena de polímeros, como fase de dispersión fina discontinua, donde
- 10 c. los grupos epóxido libres situados en la superficie de las partículas poliméricas de la fase discontinua están enlazados entre sí mediante esterificación con una parte de los grupos carboxilos del polímero de la fase continua y los demás grupos carboxilos se presentan de forma inalterada, como adhesivo.
2. Uso de la combinación de polímeros según la reivindicación 1, donde la combinación de polímeros se hace adhesiva mediante la adición de humedad acuosa, particularmente líquido acuoso.
- 15 3. Uso de la combinación de polímeros según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** la lámina está prevista para la adhesión unilateral o de ambos lados.
- 20 4. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la lámina se adhiere por toda la superficie o sólo en algunas partes.
5. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la lámina puede ser transparente hasta de color lechoso o ser opaca, particularmente contiene pigmentos.
- 25 6. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la lámina es impresa, particularmente está prevista con al menos una tinta soluble en álcali acuoso.
7. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como etiqueta separable.
- 30 8. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como lámina protectora para superficies lisas como vidrio, metal y plástico, así como para superficies cubiertas.
9. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como revestimiento, preferiblemente revestimiento de protección, particularmente para la protección contra grafitis.
- 35 10. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como lámina protectora particularmente en el caso de transporte, almacenamiento temporal y almacenamiento de bienes, preferiblemente automóviles o muebles.
- 40 11. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la lámina se puede eliminar de las capas sin dejar residuos mediante la suficiente adición de agua.
- 45 12. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la lámina se puede eliminar, particularmente disolver, de las capas sin dejar residuos mediante la suficiente adición de medios alcalinos.
13. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la combinación de polímeros es procesable como adhesivo de fusión.
- 50 14. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores en un proceso adhesivo polifásico, **caracterizado por el hecho de que** la combinación de polímeros se pega con humedad y en otra fase se pega en caliente.
- 55 15. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como adhesivo en procedimientos de laminado.
16. Uso de la combinación de polímeros según una de las reivindicaciones anteriores como capa intermedia, particularmente como capa intermedia permeable al vapor, en materiales compuestos, particularmente en laminados.
- 60 17. Adhesivo de una combinación de polímeros bifásica, disoluble en álcali acuoso en forma de una lámina que comprende
- 65 a. un copolímero o terpolímero soluble en álcali de un ácido monocarboxílico α - β -insaturado, que posee grupos COOH repartidos de forma esencialmente uniforme sobre la cadena de molécula, como fase continua y

- b. un copolímero o terpolímero no soluble en álcali acuoso, que presenta grupos epóxido a lo largo de su cadena de polímeros, como fase de dispersión fina discontinua, donde
- c. los grupos epóxido libres situados en la superficie de las partículas poliméricas de la fase discontinua están enlazados entre sí mediante esterificación con una parte de los grupos carboxílicos del polímero de la fase continua y los demás grupos COOH se presentan de forma inalterada,
- 5 donde la combinación de polímeros se hace adhesiva mediante la adición de humedad acuosa.