

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 976**

51 Int. Cl.:

C09J 7/00 (2006.01)

C09J 7/04 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11709907 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2547741**

54 Título: **Película polimérica con morfología de película de varias fases**

30 Prioridad:

18.03.2010 EP 10156913

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

16.04.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;
AUCHTER, GERHARD y
STARK, RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 455 976 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

Película polimérica con morfología de película de varias fases

5 La invención se refiere a una película polimérica con morfología de película de varias fases, que dentro de una capa presenta zonas de un primer polímero y zonas de un segundo polímero y que se produce a partir de una dispersión polimérica acuosa que contiene los dos polímeros en forma dispersada y un agente de pegajosidad, estando caracterizados los polímeros por temperaturas de transición vítrea determinadas así como por un diferente comportamiento de disolución para el agente de pegajosidad. La invención se refiere también a dispersiones poliméricas para la producción de películas poliméricas de acuerdo con la invención así como a aplicaciones como adhesivo, agente de recubrimiento o agente obturador.

10 En los agentes adhesivos, de recubrimiento y obturadores se desea con frecuencia una combinación de propiedades que son inversamente proporcionales entre sí. Esto significa que la mejora de una propiedad deseada, por ejemplo mediante el aumento de la cantidad de uso de un aditivo, debe asumirse con un empeoramiento de otra propiedad de aplicación deseada. Dos propiedades de aplicación importantes de los autoadhesivos son la resistencia al pelado (adhesión, adherencia de la capa de adhesivo al sustrato) y la resistencia al cizallamiento (cohesión, resistencia interna de la capa de adhesivo). El aumento de la resistencia al cizallamiento está correlacionado normalmente con una disminución de la resistencia al pelado y a la inversa.

Era objetivo de la presente invención proporcionar posibilidades para mejorar una de las propiedades de aplicación deseadas sin perjudicar la otra propiedad deseada.

20 Se descubrió que el objetivo puede resolverse mediante películas poliméricas con una morfología de película de varias fases, llevando un control dirigido de la solubilidad de un aditivo determinado en una fase polimérica determinada a la mejora dirigida de una propiedad de aplicación deseada sin perjudicar otras propiedades de aplicación.

25 Es objeto de la invención una película polimérica con morfología de película de varias fases, presentando la película dentro de una capa zonas de un primer polímero y zonas de al menos un segundo polímero; produciéndose la película a partir de una dispersión polimérica acuosa que contiene el primer polímero en forma dispersada, al menos un segundo polímero en forma dispersada y al menos un agente de pegajosidad; siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero y menor que 20 °C; siendo la concentración del agente de pegajosidad en la película polimérica en las zonas del primer polímero mayor que en las zonas del segundo polímero.

30 Una película polimérica con morfología de película de varias fases es una película formada por al menos dos polímeros diferentes en la que los polímeros se encuentran en una y la misma capa en zonas diferentes, separadas en el espacio (a continuación también denominadas fases). En el caso de las zonas puede tratarse de zonas aisladas o de zonas que forman redes co-continuas. En el caso de zonas aisladas una fase puede ser continua y la otra puede encontrarse como fase discontinua dentro de la fase continua. Preferentemente se trata de fases co-continuas, es decir la película presenta zonas que forman redes co-continuas de un primer polímero así como zonas que forman redes co-continuas de al menos un segundo polímero.

35 La figura 1 muestra una representación esquemática para la formación de una película polimérica de varias fases con diferente distribución de un agente de pegajosidad en las distintas fases. Una dispersión acuosa con 5 partes de un primer polímero (1), una dispersión acuosa con 5 partes de un segundo polímero (2) y una dispersión acuosa con 5 partes de resina de agente de pegajosidad (3) se mezclan (4). Se forma una dispersión mixta (5). A partir de la dispersión mixta (5) se genera mediante secado y formación de película (6) una película polimérica (9). La película polimérica (9) es de varias fases y presenta zonas continuas del primer polímero (7) y zonas continuas del segundo polímero (8). En las zonas del primer polímero (7) está disuelta una mayor proporción (por ejemplo 3 partes) de agente de pegajosidad que en las zonas del segundo polímero (8).

45 La relación entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros utilizados en la mezcla polimérica y la solubilidad de los agentes de pegajosidad en los polímeros en forma de película se ajusta de acuerdo con la invención de modo que en el polímero "más blando" (primer polímero con menor temperatura de transición vítrea) se encuentre más agente de pegajosidad y en el polímero "más duro" (segundo polímero con mayor temperatura de transición vítrea) menos agente de pegajosidad.

50 Se descubrió que la solubilidad de agentes de pegajosidad en una película polimérica puede ajustarse de manera dirigida mediante distintas medidas alternativas o acumulativas, de modo que se consiga la distribución deseada del agente de pegajosidad en las distintas fases de una película polimérica de varias fases. Se ha mostrado que la solubilidad máxima de agente de pegajosidad es un signo de la distribución del agente de pegajosidad en las distintas fases de una película polimérica de varias fases. Se encuentra más agente de pegajosidad en la fase de aquel polímero que tiene la mayor solubilidad de agente de pegajosidad máxima, concretamente también cuando en una película polimérica se utiliza menos de la cantidad soluble máxima de agentes de pegajosidad. La solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la fase del primer polímero es preferentemente al menos el 20%, en particular al menos el 40% mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la fase del segundo polímero.

Si la solubilidad de agente de pegajosidad máxima para los polímeros individuales se conoce o se mide, entonces puede desplazarse en la dirección deseada en caso de que sea necesario mediante aumento o disminución. Un aumento de la solubilidad de agente de pegajosidad puede efectuarse por ejemplo por la reducción del grado de reticulación; o mediante la variación de los monómeros principales; o mediante una variación del contenido en comonomeros hidrófilos. Una reducción de la solubilidad de agente de pegajosidad puede efectuarse por ejemplo mediante el aumento del grado de reticulación; o mediante la variación correspondiente de los monómeros principales; o mediante variación correspondiente de comonomeros hidrófilos. De este modo, por ejemplo, el cambio de los monómeros principales de acrilato de n-butilo a acrilato de hexiletilo lleva a una solubilidad de agente de pegajosidad aumentada. Comonomeros hidrófilos que pueden modificar la solubilidad de agente de pegajosidad son por ejemplo acetato de vinilo, acrilato de metilo o metacrilato de metilo.

Es especialmente ventajoso usar el grado de reticulación para el ajuste de la solubilidad de agente de pegajosidad. Un aumento del grado de reticulación lleva a una solubilidad de agente de pegajosidad reducida, no influyéndose sin embargo o sólo influyéndose ligeramente en la temperatura de transición vítrea. Una forma de realización de la invención se refiere por tanto a una película polimérica en la que el segundo polímero presenta un grado de reticulación mayor que el primer polímero y/o la mezcla monomérica a partir de la que se forma el segundo polímero contiene un porcentaje de monómeros de reticulación, poliinsaturados, mayor que la mezcla monomérica, a partir de la que se forma el primer polímero.

Una reticulación puede efectuarse mediante copolimerización de monómeros de reticulación. Los monómeros de reticulación son por ejemplo monómeros con al menos dos grupos vinilo no conjugados, polimerizables. Estos monómeros pueden utilizarse por ejemplo hasta al menos el 0,01 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso o del 0,05 al 0,1 % en peso, ajustándose la cantidad exacta de modo que se alcance la solubilidad de agente de pegajosidad deseada. Grupos vinilo preferidos de los monómeros de reticulación son grupos acrilato o metacrilato. Se mencionan por ejemplo divinilbenceno, diacrilatos de alcanodiol, dimetacrilatos de alcanodiol, acrilatos de alilo y metacrilatos de alilo. Se prefieren especialmente diacrilatos de alcanodiol y dimetacrilatos de alcanodiol con en cada caso de 2 a 8, preferentemente de 4 a 6 átomos de C en el grupo alcanodiol. Se prefieren muy especialmente metacrilato de alilo, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol y dimetacrilato de hexanodiol o mezcla de los mismos. A la inversa, puede reducirse la reticulación y con ello aumentar la solubilidad de agente de pegajosidad mediante el uso de reguladores del peso molecular, por ejemplo compuestos de tiol, tal como se describe en detalle más adelante.

Una reducción de la solubilidad de agente de pegajosidad puede efectuarse también mediante una reticulación posterior, sometiéndose el producto de reacción formado en primer lugar después de la propia polimerización a un tratamiento posterior y haciéndose reaccionar con iniciadores que forman radicales no iónicos. Iniciadores adecuados para ello son por ejemplo sustancias que forman radicales hidroxilo tales como por ejemplo peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos orgánicos, o sustancias que forman radicales alcoxilo tales como por ejemplo alquilperóxidos orgánicos. Ejemplos de iniciadores para el tratamiento posterior son peróxido de hidrógeno, peróxido de dibenzoilo, perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(o-toluido), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo. Preferentemente se utilizan compuestos de peróxido, que se seleccionan de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos. Se prefiere especialmente que para el tratamiento posterior se utilice un sistema de iniciador redox, utilizándose como componente de oxidación al menos un compuesto de peróxido, seleccionado de peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos orgánicos y como componentes de reducción un agente de reducción inorgánico u orgánico. En el caso de los componentes de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sales de los mismos, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador redox para el tratamiento posterior pueden usarse con el uso conjunto de compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Sistemas de iniciador redox son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na o hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico. Los componentes individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Para el tratamiento posterior se prefieren especialmente peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, hidroperóxido de terc-butilo/ácido ascórbico e hidroperóxido de terc-butilo/bisulfito de acetona. Las cantidades de iniciador usadas para el tratamiento posterior son preferentemente de 0,001 a 0,1 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,002 a 0,05 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. La adición de los iniciadores para el tratamiento posterior se realiza después de que haya tenido lugar la polimerización principal de los monómeros, es decir después de que se hayan añadido preferentemente más del 50 % en peso, en particular al menos el 70 % en peso o al menos el 90 % en peso o de manera especialmente preferente el 100 % en peso de todos los monómeros y preferentemente estén polimerizados más del 50 % en peso, en particular al menos el 70 % en peso o al menos el 90 % en peso de todos los monómeros.

El primer polímero se encuentra, con respecto a la cantidad total de la película, preferentemente en una cantidad de

10 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 50 partes en peso. El segundo polímero se encuentra, con respecto a la cantidad total de la película, preferentemente en una cantidad de 10 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 50 partes en peso. El agente de pegajosidad se encuentra, con respecto a la cantidad total de la película, preferentemente en una cantidad de 10 a 40 partes en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 30 partes en peso.

La temperatura de transición vítrea de los polímeros puede determinarse mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "*midpoint temperature*"). La temperatura de transición vítrea del primer polímero es preferentemente menor de 0 °C, preferentemente de -60 hasta menos de o igual a -10 °C o de -60 hasta menos de o igual a -20 °C o -60 °C hasta menos de o igual a -20 °C, de manera especialmente preferente de -60 hasta menos de o igual a -30 °C.

La temperatura de transición vítrea del segundo polímero es menor de 20 °C y preferentemente de -50 hasta menos de o igual a 10 °C, preferentemente de -50 hasta menos de o igual a 0 °C o de -50 hasta menos de o igual a -10 °C, de manera especialmente preferente de -50 hasta menos de o igual a -20 °C. La temperatura de transición vítrea del segundo polímero es preferentemente de alrededor de al menos 2 °C, de manera especialmente preferente de alrededor de al menos 4 °C mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero.

A continuación se usa la denominación (met)acrilato y denominaciones similares como notaciones abreviadas para "acrilato o metacrilato".

En el caso de los polímeros que van a utilizarse se trata preferentemente de polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados (monómeros). El polímero se compone preferentemente hasta al menos el 40 % en peso o hasta al menos el 60 % en peso, o hasta al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente hasta al menos el 90 % en peso, por los denominados monómeros principales. Los monómeros principales se seleccionan preferentemente de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

Monómeros adecuados son por ejemplo ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en cuenta viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados saturados con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres han de mencionarse por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Hidrocarburos adecuados con 4 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos son por ejemplo butadieno, isopreno y cloropreno.

Como monómeros principales se prefieren acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀ y metacrilatos de alquilo C₁ a C₁₀, en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo C₁ a C₈ y compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno y mezclas de los mismos. Se prefieren muy especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno así como mezclas de estos monómeros. En particular los polímeros están constituidos hasta al menos el 60 % en peso, de manera especialmente preferente hasta al menos el 80 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta al menos el 90 o hasta al menos el 95 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀.

El polímero se compone preferentemente hasta al menos el 50 % en peso, preferentemente hasta al menos el 55 % en peso, de manera especialmente preferente hasta del 55 al 90 % en peso por al menos un monómero de acrilato blando, seleccionado de acrilatos de alquilo, que, cuando están polimerizados como homopolímero, presentan una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, preferentemente menos de -10 °C o menos de -20 °C, de manera especialmente preferente menos de -30 °C. Monómeros de acrilato blandos son por ejemplo ésteres alquílicos de ácido acrílico con un resto alquilo C₂-C₁₀. Han de mencionarse por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo o acrilato de 2-etilhexilo. Se prefieren especialmente acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y mezcla de los mismos.

Además de los monómeros de acrilato blandos los polímeros pueden contener también los denominados monómeros de acrilato duros en cantidades de por ejemplo el 1 al 30 % en peso, siempre que se cumplan las condiciones de acuerdo con la invención en cuanto a las temperaturas de transición vítrea. Monómeros de acrilato duros son por ejemplo acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo con en cada caso de 1 a 10 átomos de C en el grupo alquilo, siempre que la temperatura de transición vítrea del homopolímero respectivo ascienda al menos a 60 °C, de manera especialmente preferente al menos 80 °C. Se prefieren metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo. Monómeros de acrilato duros son por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo,

metacrilato de isobutilo o metacrilato de terc-butilo. Se prefiere especialmente metacrilato de metilo.

Además de los monómeros principales el polímero puede contener monómeros adicionales, por ejemplo monómeros etilénicamente insaturados con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico (monómeros de ácido). Se prefieren grupos ácido carboxílico. En una forma de realización se utilizan monómeros de ácido hasta al menos el 0,1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, o del 0,5 al 8 % en peso, o del 1 al 6 % en peso, con respecto al polímero. Monómeros de ácido son por ejemplo ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se utilizan preferentemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicamente insaturados que presentan de 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y mezcla de los mismos, se prefiere especialmente ácido acrílico. Los monómeros que contienen grupos ácido pueden utilizarse en forma de los ácidos libres así como en forma neutralizada parcial o completamente con bases adecuadas durante la polimerización. Preferentemente se usa hidróxido de sodio, lejía de potasa o amoníaco como agente de neutralización.

Monómeros adicionales son por ejemplo también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10 o (met)acrilamida. Como monómeros adicionales se mencionan además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilatos de aminoalquilo tales como por ejemplo (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los grupos alquilo presentan preferentemente de 1 a 20 átomos de C.

Una forma de realización preferida de la invención se caracteriza porque el primer y el segundo polímero están constituidos por

- (a) al menos el 60 % en peso de al menos un monómero de acrilato, seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10, que, cuando están polimerizados como homopolímero, presentan una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C,
- (b) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado, y
- (c) opcionalmente por otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b), estando ajustados el tipo y la cantidad de los monómeros de modo que la temperatura de transición vítrea del segundo polímero sea al menos 2 °C mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero.

En una forma de realización preferida de la invención el primer polímero está constituido por

- (a) del 60 al 90 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) del 0,1 al 5 % en peso de monómeros de ácido, seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezcla de los mismos, y
- (c) del 5 al 29,9 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b);

y el segundo polímero está constituido por

- (a) del 60 al 90 % en peso de acrilato de n-butilo,
- (b) del 0,1 al 5 % en peso de monómeros de ácido, seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezcla de los mismos, y
- (c) del 5 al 29,9 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b).

Una película polimérica preferida se caracteriza porque están contenidos

(A) del 20 al 60 % en peso del primer polímero, formado por

- (a) del 60 al 90 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo,
- (b) del 0,1 al 5 % en peso de monómeros de ácido, seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezcla de los mismos, y
- (c) del 5 al 29,9 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b);

(B) del 20 al 60 % en peso del segundo polímero, formado por

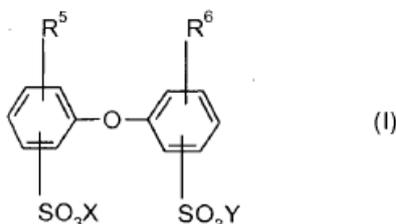
- (a) del 60 al 90 % en peso de acrilato de n-butilo,
- (b) del 0,1 al 5 % en peso de monómeros de ácido, seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico y mezcla de los mismos, y
- (c) del 5 al 29,9 % en peso de otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b); y

(C) del 15 al 50 % en peso de agente de pegajosidad a base de resinas naturales.

La producción de los polímeros se efectúa en una forma de realización preferida mediante polimerización en emulsión, se trata por lo tanto de un polímero de emulsión. En la polimerización en emulsión se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos. Una descripción

detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420. Como emulsionantes se tienen en cuenta tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como no iónicos. Preferentemente como sustancias tensioactivas acompañantes se utilizan exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular, a diferencia de los coloides protectores, se encuentra habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Naturalmente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que en caso de duda puede comprobarse por medio de algunos ensayos previos. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos como sustancias tensioactivas. Emulsionantes acompañantes corrientes son por ejemplo alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico así como sales alcalinas y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de alcanoles etoxilados (grado de OE: de 4 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈), de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).

Otros emulsionantes adecuados son compuestos de fórmula general I



en la que R⁵ y R⁶ significan hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₄ y no son al mismo tiempo hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. Preferentemente R⁵, R⁶ significan restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, no siendo R⁵ y R⁶ ambos al mismo tiempo hidrógeno. X e Y son preferentemente sodio, potasio o iones amonio, prefiriéndose especialmente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos II en los que X e Y es sodio, R⁵ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R⁶ es hidrógeno o R⁵. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan un porcentaje del 50 al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax® 2A1 (marca comercial de Dow Chemical Company).

Emulsionantes adecuados se encuentran también en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208. Nombres comerciales de emulsionantes son por ejemplo Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. Para la presente invención se prefieren emulsionantes iónicos o coloides protectores. De manera especialmente preferente se trata de emulsionantes iónicos, en particular sales y ácidos, tales como ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. La sustancias tensioactivas se usa habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse.

Iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son por ejemplo sales de amonio y sales de metal alcalino del ácido peroxidisulfúrico, por ejemplo peroxidisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo. Son adecuados también los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (redox). Los sistemas de iniciador redox se componen por al menos un agente de reducción en la mayoría de los casos inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata por ejemplo de los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso del componente de reducción se trata por ejemplo de sales de metal alcalino del ácido sulfuroso, tal como por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso tal como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción tales como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador redox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos de metal solubles, cuyo componente metálico puede aparecer en varios estados de valencia. Sistemas de iniciador redox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxidisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na. Los componente individuales, por ejemplo el componente de reducción, pueden ser también mezclas por ejemplo una mezcla de la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se utilizan en la mayoría de los casos en forma de disoluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior mediante la cantidad de agua sustituida en la dispersión y la concentración superior mediante la solubilidad del compuesto en cuestión en agua. En general la concentración asciende a del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 10 % en peso, con respecto a la disolución.

La cantidad de los iniciadores asciende en general a del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5 % en

peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. Pueden usarse también varios iniciadores distintos en la polimerización en emulsión.

5 En la polimerización pueden utilizarse reguladores de peso molecular, por ejemplo en cantidades de 0 a 0,8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse, se reduce el peso molecular. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol tal como mercaptano de terc-butilo, éster del ácido tioglicólico, por ejemplo tioglicolato de 2-etilhexilo, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, n-dodecilmercaptano o terc-dodecilmercaptano. Reguladores adecuados son también hidrocarburos C6 a C20, que con la abstracción de hidrógeno forman un radical pentadienilo, por ejemplo terpinoleno.

10 La polimerización en emulsión se realiza por regla general a de 30 a 130, preferentemente de 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede componerse tanto sólo por agua, como por mezclas de agua y por lo tanto líquidos miscibles tales como metanol. Preferentemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como proceso por lotes como en forma de un procedimiento de alimentación, incluyendo modos de proceder por etapas o en gradiente. Se prefiere el procedimiento de alimentación, en el que se dispone previamente una parte de la mezcla madre de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y a 15 continuación, el resto de la mezcla madre de polimerización, habitualmente a través de varias entradas separadas en el espacio, que contienen uno o varios de los monómeros en forma pura o emulsionada, se alimenta de manera continua, escalonada o con superposición de un gradiente de concentración manteniendo la polimerización de la zona de polimerización. Durante la polimerización, también por ejemplo para un mejor ajuste del tamaño de partícula, puede disponerse previamente una siembra de polímero.

20 La manera en la que el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales se añade al recipiente de polimerización, se conoce por el experto común. Puede disponerse previamente tanto completamente en el recipiente de polimerización, como introducirse a medida de su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales de manera continua o escalonada. En particular, esto depende de la naturaleza química del sistema de iniciador como de la temperatura de polimerización. Preferentemente se dispone 25 previamente una parte y el resto se alimenta a medida del consumo de la zona de polimerización. Para retirar los monómeros restantes se añade iniciador habitualmente también después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir después de la reacción de los monómeros de al menos el 95 %. Los componente individuales pueden añadirse al reactor durante el procedimiento de alimentación desde arriba, desde el lateral o desde abajo a través del fondo de reacción.

30 Durante la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por regla general con contenidos en sólidos del 15 al 75 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso. Para un alto rendimiento espacial/temporal del reactor se prefieren dispersiones con un contenido en sólidos lo más alto posible. Para poder alcanzar contenidos en sólidos > 60 % en peso, debería ajustarse un tamaño de partícula bi- o multimodal, dado que, de otro modo, la viscosidad se haría demasiado alta, y la dispersión no sería manejable. La producción de una 35 nueva generación de partículas puede realizarse por ejemplo mediante la adición de siembra (documento EP 81083), mediante la adición de cantidades de emulsionante en exceso o mediante la adición de miniemulsiones. Una ventaja adicional, que va acompañada con la baja viscosidad con un alto contenido en sólidos, es el comportamiento de recubrimiento mejorado con altos contenidos en sólidos. La producción de una nueva/nuevas generación/generaciones de partículas puede realizarse en un momento discrecional. Depende de la distribución del tamaño de partícula pretendida para una baja viscosidad.

40 Son también objeto de la invención dispersiones poliméricas acuosas para la formación de las películas poliméricas de acuerdo con la invención con morfología de película de varias fases, que contienen un primer polímero tal como se describió anteriormente en forma dispersada, al menos un segundo polímero distinto del mismo, tal como se describió anteriormente en forma dispersada y al menos un agente de pegajosidad dispersado o disuelto en la 45 dispersión polimérica, siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero y menor que 20 °C; y siendo la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en el primer polímero mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en el segundo polímero.

El polímero así producido se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa para la producción de la película polimérica. La distribución de partícula de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o 50 multimodal. En el caso de la distribución de tamaño de partícula monomodal, el tamaño de partícula medio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 400 nm, en particular menor de 200 nm. De manera especialmente preferente el tamaño de partícula medio se encuentra entre 140 y 200 nm. Por tamaño de partícula medio se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaño de partícula, es decir el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor d_{50} . La 55 distribución de tamaño de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). En el caso de la distribución de tamaño de partícula bi- o multimodal, el tamaño de partícula puede ascender hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferentemente a pH mayor de 4,5, en particular a un valor de pH entre 5 y 8.

60 De acuerdo con la invención se usa al menos un agente de pegajosidad. Los agentes de pegajosidad son en sí conocidos por el experto. A este respecto se trata de aditivos para adhesivos o elastómeros, que aumentan su

autoadhesión (pegajosidad, autoadhesividad, autoadherencia). Tienen por regla general un peso molecular relativamente bajo (M_n aproximadamente 200 - 2000 g/mol), una temperatura de transición vítrea, que se encuentra por encima de la de los elastómeros y una compatibilidad suficiente con los mismos, es decir los agentes de pegajosidad se disuelven al menos parcialmente en películas poliméricas formadas por los elastómeros.

- 5 La cantidad de peso de los agentes de pegajosidad asciende preferentemente a de 5 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

10 En la película polimérica de varias fases, de acuerdo con la invención, el porcentaje en peso del agente de pegajosidad en las zonas (de la fase) del primer polímero preferentemente es al menos el 20%, especialmente preferentemente al menos el 40 % mayor que el porcentaje en peso del agente de pegajosidad en las zonas (de la fase) del segundo polímero.

15 Son agentes de pegajosidad adecuados por ejemplo aquellos a base de resinas naturales, tales como por ejemplo resinas de colofonia. Los agentes de pegajosidad a base de resinas naturales comprenden las resinas naturales en sí así como sus derivados que se generan por ejemplo mediante desproporción o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Estos pueden encontrarse en su forma de sal (con por ejemplo contraiones mono- o polivalentes (cationes) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes, que se usan para la esterificación, pueden ser mono- o polihidroxilados. Ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. Además se usan como agente de pegajosidad también resinas fenólicas, resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, oligómeros de terpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno. Como agente de pegajosidad se usan cada vez más también poliacrilatos que presentan un bajo peso molecular. Preferentemente estos poliacrilatos presentan un peso molecular promedio en peso M_w inferior a 30000. Los poliacrilatos se componen preferentemente hasta al menos el 60, en particular al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_8 . Agentes de pegajosidad preferidos son resinas de colofonia naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia se componen en su mayor parte por ácido abiético o derivados de ácido abiético.

20 El contenido en agente de pegajosidad disuelto en distintas fases de una película polimérica de varias fases disuelto puede medirse con el método descrito en los ejemplos. Mediante medición de AFM (*Atomic Force Microscope* (microscopio de fuerza atómica) en el modo de medición de HarmoniX™ puede medirse el módulo E como medida para la dureza de una película polimérica. Con un polímero puro y cantidades crecientes de agente de pegajosidad puede crearse una correlación entre el módulo E y el contenido en agente de pegajosidad. Con un contenido en agente de pegajosidad creciente aumenta el módulo E hasta que se ha alcanzado la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la película polimérica y se alcanza entonces un valor meseta. De esta manera puede crearse una curva de calibración y determinarse la solubilidad máxima de agente de pegajosidad en la película polimérica. Mediante la medición de los diferentes módulos E de las diferentes zonas de una película polimérica de varias fases y la comparación con las curvas de calibración creadas previamente, puede establecerse el contenido en agente de pegajosidad en cualquier zona individual o en cualquier fase de la película polimérica de varias fases.

También es objeto de la invención un procedimiento para la producción de películas poliméricas con morfología de película de varias fases, en el que

- 40 (1) se proporcionan un primer polímero y al menos un segundo polímero y los polímeros después de la formación de película de una mezcla de los polímeros forman una película con diferentes zonas, siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero y menor que 20 °C;
- 45 (2) se proporciona al menos un agente de pegajosidad que es soluble tanto en las zonas del primer polímero como en las zonas del segundo polímero; siendo la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en las zonas del primer polímero mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en las zonas del segundo polímero;
- (3) a partir del primer polímero, el segundo polímero y el agente de pegajosidad se produce una dispersión acuosa;
- 50 (4) la dispersión se aplica sobre un sustrato; y
- (5) mediante evaporación del agua se forma una película.

Preferentemente, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un procedimiento para pegar dos sustratos en el que se pone en contacto el primer sustrato después de la aplicación de la dispersión acuosa con un segundo sustrato y se genera una unión adhesiva entre los dos sustratos.

55 Las películas poliméricas y dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención pueden usarse como adhesivo, como agente de recubrimiento o como agente obturador. Se prefieren aplicaciones como adhesivo, en particular como autoadhesivo. Las composiciones de adhesivo, de recubrimiento o de obturación pueden componerse únicamente de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención. Pero también pueden contener aditivos adicionales tales como por ejemplo cargas, colorantes, agentes de nivelar o espesantes.

En particular las películas poliméricas y dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención son adecuadas como autoadhesivos para la producción de artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas adhesivas, por ejemplo láminas protectoras. Los artículos autoadhesivos se componen en general de un soporte y una capa aplicada a uno o ambos lados, preferentemente a un lado del adhesivo. En el caso del material de soporte puede tratarse por ejemplo de papel o de láminas de plástico, por ejemplo de poliolefinas o PVC. Se prefiere especialmente una aplicación para la producción de etiquetas de papel autoadhesivas, etiquetas de lámina autoadhesivas o cintas adhesivas.

Para la producción de la capa de adhesivo sobre el material de soporte puede recubrirse el material de soporte de manera habitual. Los sustratos recubiertos obtenidos, se usan por ejemplo como artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas.

Las películas poliméricas y dispersiones poliméricas de acuerdo con la invención tienen buenas propiedades técnicas de aplicación, en particular una buena resistencia al pelado (adhesión) y buena resistencia al cizallamiento (cohesión), sobrepasando los valores de adhesión y de cohesión para la mezcla de acuerdo con la invención de agente de pegajosidad y (al menos) dos polímeros por encima de los valores para composiciones de agente de pegajosidad y sólo en cada caso un polímero.

Ejemplos

Sustancias utilizadas:

20	EHA BA VAc MMA EA S	acrilato de 2-etilhexilo acrilato de n-butilo acetato de vinilo metacrilato de metilo acrilato de etilo estireno
25	HPA AS NaPS Dermulsene® DP 604	acrilato de hidroxipropilo ácido acrílico persulfato de sodio dispersión acuosa de agente de pegajosidad, al 53 %, a base de resina híbrida de éster de colofonia / hidrocarburo
30	Snowtack® 932 Arizona® XR 4338 Euro Yser®	agente de pegajosidad a base de colofonia agente de pegajosidad a base de colofonia agente de pegajosidad a base de colofonia

Mediante polimerización en emulsión se produjeron dos dispersiones poliméricas A y B a partir de los constituyentes expuestos en la tabla 1.

Tabla 1: Dispersiones poliméricas A y B; Datos de cantidades en partes en peso

	Dispersión A	Dispersión B
EHA	79,5	10
BA	0	75,25
VAc	8	5
MMA	8	0
EA	0	5
S	2	2
HPA	2	2
AS	0,5	0,75
NaPS	0,5	0,5

35

Se obtuvieron dispersiones poliméricas acuosas con las propiedades expuestas en la tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de las dispersiones A y B

	Dispersión A	Dispersión B
Tg [°C] ¹⁾	-42	-36
Contenido en gel	20 % en peso	30 % en peso
Solubilidad máxima de agente de pegajosidad ²⁾	> 35 % en peso	< 30 % en peso
¹⁾ Temperatura de transición vítrea		
²⁾ Solubilidad máxima de Dermulsene® DP 604 en la película polimérica		

Medición de la solubilidad máxima de agente de pegajosidad

La solubilidad máxima de un agente de pegajosidad en una película polimérica se mide caracterizando varias

5 películas producidas a partir de mezclas de una dispersión polimérica individual con porcentaje creciente de agente de pegajosidad mediante medición de AFM (*Atomic Force Microscope* (microscopio de fuerza atómica)). Para ello se representa un corte de una película de dispersión en el modo HarmoniX™ y se determina el módulo E. Si el agente de pegajosidad ya no es soluble en el polímero, se forman aglomerados duros a partir de agente de pegajosidad en la fase de cuñas y el módulo E de las partículas no aumenta adicionalmente. Ambos pueden detectarse cualitativa y cuantitativamente por medio de una imagen de AFM de HarmoniX™. Para la medición puede usarse el aparato Dimension V de la empresa Veeco con un brazo libremente suspendido blando HarmoniX™ (aproximadamente 40 MPa - 700 MPa).

Medición de la distribución del agente de pegajosidad en la película polimérica

10 La distribución de agente de pegajosidad en una película polimérica de varias fases formada por una mezcla de varias dispersiones poliméricas se mide formándose un corte de la película polimérica en el modo HarmoniX™ y determinándose el módulo E. La diferente distribución puede medirse mediante diferentes módulos E de las fases individuales de la película polimérica. Para determinar la distribución cuantitativa, se recurre a mediciones comparativas en las dispersiones puras con diferentes porcentajes de agente de pegajosidad. Con un polímero puro y cantidades crecientes de agente de pegajosidad puede crearse una correlación entre módulo E y contenido en agente de pegajosidad. Con un contenido en agente de pegajosidad creciente aumenta el módulo E hasta que se alcanza la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la película polimérica y se alcanza entonces un valor meseta. De esta manera puede crearse una curva de calibración y determinarse la solubilidad máxima de agente de pegajosidad en la película polimérica. Mediante la medición de los diferentes módulos E de las diferentes zonas de una película polimérica de varias fases y la comparación con las curvas de calibración creadas previamente puede determinarse el contenido en agente de pegajosidad en cada zona individual o en cada fase de la película polimérica de varias fases.

A partir de las dispersiones poliméricas A y B y distintos agentes de pegajosidad se produjeron las composiciones de ejemplo E1 - E6. Las partes en peso se refieren en cada caso a sólido.

25 **Ejemplo E1:**

70 partes en peso de dispersión polimérica A
30 partes en peso agente de pegajosidad (Dermulsene® DP 604)

Ejemplo E2:

30 70 partes en peso de dispersión polimérica B
30 partes en peso agente de pegajosidad (Dermulsene® DP 604)

Ejemplo E3:

35 partes en peso de dispersión polimérica A
35 partes en peso de dispersión polimérica B
30 partes en peso agente de pegajosidad (Dermulsene® DP 604)

35 **Ejemplo E4:**

35 partes en peso de dispersión polimérica A
35 partes en peso de dispersión polimérica B
30 partes en peso agente de pegajosidad (Snowtack® 932)

Ejemplo E5:

40 35 partes en peso de dispersión polimérica A
35 partes en peso de dispersión polimérica B
30 partes en peso agente de pegajosidad (Arizona® XR 4338)

Ejemplo E6:

45 35 partes en peso de dispersión polimérica A
35 partes en peso de dispersión polimérica B
30 partes en peso agente de pegajosidad (Euro Yser®)

	Módulo E, Fase A	Módulo E, Fase B
Dispersión A	27 MPa	-
Dispersión B	-	23 MPa

(Continuación)

Dispersión A + Dispersión B (50/50)	22 MPa	22 MPa
E1	164 MPa	-
E2	-	107 MPa
E3	249 MPa	80 MPa
E4	160 MPa	103 MPa
E5	140 MPa	94 MPa
E6	165 MPa	93 MPa

5 La adición de agente de pegajosidad a las dispersiones poliméricas puras lleva a un claro aumento del módulo E (E1 o E2). En todos los ejemplos de acuerdo con la invención E3-E6 se forman películas de varias fases con dos fases poliméricas diferentes, absorbiendo las dos fases agente de pegajosidad, pero distribuyéndose el agente de pegajosidad en cada caso de manera no uniforme en las dos fases poliméricas de las películas. Esto se aclara porque el módulo E de la fase polimérica A de la mezcla polimérica (E3) es mayor que el módulo E del polímero puro A (E1) y el módulo E de la fase polimérica B de la mezcla polimérica (E3) pero por el contrario es menor que el módulo E del polímero puro B (E2).

10 Ensayos técnicos de aplicación

a) Resistencia al pelado (adhesión)

La resistencia al pelado es la fuerza que opone un adhesivo aplicado sobre un material de soporte, a una velocidad de despegue definida a la retirada del sustrato.

15 El adhesivo que va a examinarse se aplica por medio de una placa de recubrimiento de laboratorio adecuada en el grosor de capa deseado sobre el material de soporte y se seca durante 3 minutos a 90° C en una estufa de ventilación forzada. A partir del material de soporte recubierto se cortan en la dirección de recubrimiento tiras de ensayo de 25 mm de anchura y se almacenan al menos durante 16 horas en atmósfera normal (23° C, 50 % de humedad relativa del aire). En cada caso una de las tiras de ensayo se coloca sobre el sustrato de ensayo y se apisona con un rodillo de 1 kg de peso. El ensayo se realiza en atmósfera normal en una máquina de ensayo de tracción. Después del transcurso del tiempo de permanencia predeterminado se retira la tira de ensayo con 300 mm/min con un ángulo de 180° de la superficie de ensayo es decir la tira de ensayo se dobla y se retira en paralelo al sustrato de ensayo y se mide la fuerza empleada necesaria para ello.

Se realizan al menos 3 mediciones individuales. Los datos de los resultados de ensayo se dan en N/mm de anchura.

Los ensayos se realizaron con los siguientes parámetros:

25 material de soporte: papel de etiqueta 75 g/m² - no imprimado
 atmósfera de ensayo: 23 °C, 50% de humedad relativa del aire
 anchura de tira de ensayo: 25 mm
 cantidad de aplicación de adhesivo: 20 g/m²
 sustrato: polietileno

30 Los resultados se exponen en la tabla 3.

b) Resistencia al cizallamiento (cohesión)

35 La resistencia al cizallamiento es una medida para la cohesión. El adhesivo que va a examinarse se aplica por medio de una placa de recubrimiento de laboratorio adecuada en el grosor de capa deseada (aproximadamente 20 g/m²) sobre el material de soporte y se seca durante 3 minutos a 90° C en una estufa de ventilación forzada. A partir del material de soporte recubierto se cortan en la dirección de recubrimiento tiras de ensayo de 12,5 mm y de 2 cm de anchura y se almacenan durante al menos 24 horas en atmósfera normal (23° C, 50 % de humedad relativa del aire).

40 Las tiras de ensayo se pegan sobre el borde de una chapa de ensayo de acero fino, de modo que resulta una superficie de pegado de 12,5 mm x 12,5 mm. 20 minutos después del pegado se sujeta en el extremo superior de la tira de ensayo una pesa de 500 g y se suspende la chapa de ensayo en vertical. Condiciones del entorno: 23 °C, 50 % de humedad relativa del aire. Como resistencia al cizallamiento se indica el tiempo hasta el fallo del pegado con influencia de la pesa como valor medio de los resultados de tres probetas en horas.

Los resultados se exponen en la tabla 3.

Tabla 3. Ensayos técnicos de aplicación

	Distribución de agente de pegajosidad en las fases poliméricas A y B	Resistencia al pelado después de 1 min (N/25 mm)	Resistencia al cizallamiento [h]
E1 (polímero A)		17,4	4,6
E2 (polímero B)		13,8	10,6
E3 polímero A+B)	fase polimérica A: 35 fase polimérica B: 25	18,0	12,0

5 Los resultados muestran que los valores de adhesión y cohesión para el ejemplo E3 de acuerdo con la invención con contenido en una mezcla polimérica y con distribución irregular de agente de pegajosidad sobrepasan significativamente los valores para las composiciones comparativas E1 y E2 con contenido en, en cada caso, sólo un polímero y agente de pegajosidad.

REIVINDICACIONES

1. Película polimérica con morfología de película de varias fases, presentando la película dentro de una capa zonas de un primer polímero y zonas de al menos un segundo polímero; produciéndose la película a partir de una dispersión polimérica acuosa que contiene el primer polímero en forma dispersada, al menos un segundo polímero en forma dispersada y al menos un agente de pegajosidad; siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero y menor que 20 °C; siendo la concentración del agente de pegajosidad en la película polimérica en las zonas del primer polímero mayor que en las zonas del segundo polímero.
2. Película polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el primer polímero está contenido en una cantidad de 10 a 60 partes en peso, el segundo polímero está contenido en una cantidad de 10 a 60 partes en peso, y el agente de pegajosidad está contenido en una cantidad de 10 a 40 partes en peso.
3. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la temperatura de transición vítrea del primer polímero se encuentra en el intervalo de -60 °C hasta menos de o igual a -10 °C y la temperatura de transición vítrea del segundo polímero se encuentra en el intervalo de -50 °C hasta menos de o igual a 10 °C, siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero al menos 2 °C mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero.
4. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la proporción en peso del agente de pegajosidad en la película polimérica en las zonas del primer polímero es al menos un 20 % mayor que la proporción en peso del agente de pegajosidad en las zonas del segundo polímero.
5. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el agente de pegajosidad se selecciona del grupo constituido por agentes de pegajosidad a base de resinas naturales, resinas fenólicas, resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, oligómeros de terpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados.
6. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el primer y el segundo polímero pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados y que están constituidos al menos al 60 % en peso por monómeros principales, que están seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros, estando ajustados el tipo y la cantidad de los monómeros de modo que la temperatura de transición vítrea del segundo polímero sea al menos 2 °C mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero.
7. Película polimérica de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el primer y el segundo polímero están constituidos en cada caso hasta al menos el 60 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₁₀.
8. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el primer y el segundo polímero pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de compuestos etilénicamente insaturados y están constituidos por
- (a) al menos el 60 % en peso de al menos un monómero de acrilato, seleccionado de acrilatos de alquilo C1 a C10, que, cuando están polimerizados como homopolímero, presentan una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C,
- (b) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido etilénicamente insaturado, y
- (c) opcionalmente por otros monómeros distintos de los monómeros (a)-(b), estando ajustados el tipo y la cantidad de los monómeros de modo que la temperatura de transición vítrea del segundo polímero sea al menos 2 °C mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero.
9. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el segundo polímero presenta un grado de reticulación mayor que el primer polímero y/o la mezcla monomérica a partir de la que se forma el segundo polímero contiene una proporción de monómeros de reticulación, poliinsaturados, mayor que la mezcla monomérica a partir de la que se forma el primer polímero.
10. Película polimérica de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** los monómeros de reticulación se seleccionan de divinilbenceno, diacrilatos de alcanodiol, dimetacrilatos de alcanodiol, acrilatos de alilo y metacrilatos de alilo.
11. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** se trata de un autoadhesivo.

12. Película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la fase del primer polímero es al menos un 20 % mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en la fase del segundo polímero.
- 5 13. Dispersión polimérica acuosa para la formación de películas poliméricas con morfología de película de varias fases de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene un primer polímero en forma dispersada, al menos un segundo polímero distinto del mismo en forma dispersada y al menos un agente de pegajosidad xdisuelto o dispersado en la dispersión polimérica, siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición vítrea del primer polímero y menor que 20 °C; y siendo la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en el primer polímero mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en el segundo polímero.
- 10 14. Procedimiento para la producción de películas poliméricas con morfología de película de varias fases, en el que
- (1) se proporcionan un primer polímero y al menos un segundo polímero y los polímeros después de la formación de película de una mezcla de los polímeros forman una película con diferentes zonas dentro de una capa, siendo la temperatura de transición vítrea del segundo polímero mayor que la temperatura de transición
- 15 vítrea del primer polímero y menor que 20 °C;
- (2) se proporciona al menos un agente de pegajosidad que es soluble tanto en las zonas del primer polímero como en las zonas del segundo polímero; siendo la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en las zonas del primer polímero mayor que la solubilidad máxima del agente de pegajosidad en las zonas del segundo polímero;
- 20 (3) a partir del primer polímero, el segundo polímero y el agente de pegajosidad se produce una dispersión acuosa;
- (4) la dispersión se aplica sobre un sustrato; y
- (5) mediante evaporación del agua se forma una película.
- 25 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** se trata de un procedimiento para pegar dos sustratos en el que se pone en contacto el primer sustrato después de la aplicación de la dispersión acuosa con un segundo sustrato y se genera una unión adhesiva entre los dos sustratos.
16. Uso de una película polimérica con morfología de película de varias fases de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 o de una dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 13 como adhesivo, agente de recubrimiento o agente obturador.
- 30 17. Uso de una película polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 o de una dispersión polimérica de acuerdo con la reivindicación 13 como autoadhesivo para la producción de etiquetas de papel autoadhesivas, etiquetas de lámina autoadhesivas o cintas adhesivas.

Figura 1

