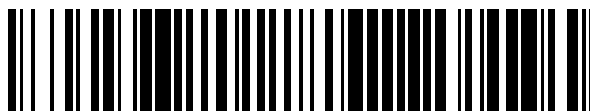


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 047**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08F 265/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11754348 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014 EP 2619239**

54 Título: **Producción en varias etapas de dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión para la producción de artículos autoadhesivos**

30 Prioridad:

**23.09.2010 EP 10178845**

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

**29.09.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;  
AUCHTER, GERHARD;  
GROSS, MICHAEL;  
WILMS, DANIEL y  
BALK, ROELOF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 500 047 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

Producción en varias etapas de dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión para la producción de artículos autoadhesivos

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión, de monómeros etílicamente insaturados, polimerizables radicalmente, donde en una primera etapa se produce un primer polimerizado por polimerización en emulsión radical. En una segunda etapa se produce una dispersión polimérica acuosa en presencia del primer polimerizado. Los monómeros de la primera etapa comprenden monómeros con grupos ácidos. La polimerización de la primera etapa se efectúa con un valor de pH relativamente bajo y los grupos ácidos del primer polimerizado solo se neutralizan tras la primera etapa, bien durante la polimerización de la segunda etapa o antes y durante la polimerización de la segunda etapa. Las dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión pueden usarse para la producción de artículos autoadhesivos.

15 En el caso de los adhesivos sensibles a la presión, se desea tanto una buena adherencia (adhesión) al sustrato como también una estabilidad interior suficiente de la capa de adhesivo (cohesión). En el caso de la adhesión y la cohesión, se trata de cualidades opuestas en materia de aplicación. Las medidas que causan una mejora de la adhesión, conducen generalmente al mismo tiempo a un empeoramiento de la cohesión, y viceversa. Los adhesivos sensibles a la presión con base en dispersiones poliméricas acuosas, que pueden obtenerse mediante polimerización en emulsión, se conocen desde hace tiempo. Se trata en su caso particularmente de poliacrílicos. Se trata en su caso particularmente de copolímeros, en los que al menos uno de los monómeros es un éster de ácido acrílico, que forma polímeros con una temperatura de transición vítrea relativamente baja. En el caso de las dispersiones de adhesivo sensible a la presión producidas por polimerización en emulsión con uso de cantidades de emulsionante relativamente altas, pueden alterarse los valores de adherencia por el contenido de emulsionante relativamente alto presente inevitablemente. Sin o con cantidades de emulsionante claramente reducidas, pueden producirse inestabilidades de la dispersión o una formación aumentada de coágulo. Es conocido principalmente, llevar a cabo la polimerización en emulsión también esencialmente sin emulsionantes, cuando en vez de los emulsionantes, se usan coloides protectores. Coloides protectores típicos son polímeros que presentan grupos ácidos, que con la neutralización de los grupos ácidos con valores de pH aumentados, son solubles en agua. Con estos valores de pH aumentados y las temperaturas normalmente elevadas, con los que se llevan a cabo las polimerizaciones en emulsión, pueden producirse no obstante reacciones secundarias no deseadas en forma de saponificación de éster de acrilato. Los subproductos que se producen en este caso en pequeño volumen, pueden alterar nuevamente las cualidades de adherencia de los adhesivos sensibles a la presión.

20 El documento DE 19857876 divulga dispersiones de polímeros acuosas, donde las partículas poliméricas se producen por polimerización en etapas, y el uso de estas dispersiones de polímeros como preparaciones de adhesivo, particularmente como adhesivos sensibles a la presión. El documento EP1479699 describe una polimerización de dos etapas para la formación de un polimerizado de núcleo/coraza, resulta la neutralización de grupos ácidos del primer polimerizado soluble en agua por alimentación de un medio de neutralización durante la polimerización de la segunda etapa.

25 La tarea consistía en proporcionar dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión con un contenido de emulsionante lo más reducido posible, con una buena adhesión y cohesión y con una formación de coágulo lo mínima posible.

30 Se descubrió que la tarea podía cumplirse mediante el procedimiento de producción descrito a continuación con mayor detalle, y con las dispersiones poliméricas que pueden obtenerse según este procedimiento.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión,

- 45 - donde primeramente en una primera etapa se produce un primer polimerizado disperso en agua en medio acuoso por polimerización en emulsión radical, donde el primer polimerizado se produce a partir de una primera composición, que contiene monómeros etílicamente insaturados, polimerizables radicalmente, y donde
- a continuación, en una segunda etapa se produce una dispersión polimérica en medio acuoso y en presencia del primer polimerizado por polimerización en emulsión radical de una segunda composición diferente de la primera composición con contenido de monómeros etílicamente insaturados, polimerizables radicalmente,
- 50 - donde los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes de peso, referido a la cantidad total de monómeros de la primera y de la segunda etapa, y
- donde la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo con un valor de pH inferior a 5, preferiblemente inferior o igual a 4,5, y bien durante la polimerización de la segunda etapa, o antes y durante la polimerización de la segunda etapa, los grupos ácidos del primer polimerizado, se neutralizan hasta tal punto, que el valor de pH de la dispersión polimérica es al final de la segunda etapa mayor que 5, preferiblemente mayor o igual a 5,5; y
- 55 - donde la temperatura de transición vítrea para un polímero producido a partir de los monómeros de la segunda etapa, es inferior a -20 °C.

Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico, cuya película adherida se mantiene a temperatura ambiente (20 °C) permanentemente viscosa y pegajosa en un estado seco. El pegado en substratos se efectúa directamente mediante una leve presión de aplicación. Una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión es una composición, que contiene un polímero con cualidades de adherencia pegajosa disperso en agua o en un medio acuoso.

El procedimiento descrito comprende la producción de dispersiones de poliacrilato para el uso como adhesivo sensible a la presión mediante un llamado procedimiento mixto, especialmente adaptado, que se basa en la estabilización de polimerizados en emulsión mediante coloides protectores formados "in situ", es decir, durante la polimerización en emulsión, o polímeros anfifílicos u oligómeros, que actúan como coloides protectores.

El principio del procedimiento según la invención se basa en la formación preferiblemente controlada por siembra de partículas poliméricas pequeñas en dispersión acuosa en una primera etapa de polimerización por polimerización radical de una primera combinación de monómeros, conteniendo al menos un monómero etílico insaturado con al menos un grupo ácido (por ejemplo una mezcla de alquil(met)acrilato, ácido de (met)acrilato y opcionalmente otros monómeros), así como en una neutralización posterior de los grupos ácidos. En este caso se lleva a cabo de la neutralización de los grupos ácidos bien parcialmente antes y parcialmente en paralelo con el suministro de la polimerización a una segunda composición de monómeros (por ejemplo una mezcla de alquilacrilato y opcionalmente otros monómeros) en una segunda etapa de polimerización. O la neutralización de los grupos ácidos se lleva a cabo en su totalidad en paralelo con el suministro y polimerización de la segunda composición de monómeros en la segunda etapa de polimerización. Las partículas formadas en la primera etapa pueden actuar tras la neutralización como coloides protectores y estabilizar la dispersión polimérica según la invención. Al principio de la reacción de la primera etapa el valor de pH disminuye constantemente en el recipiente de reacción por adición continuada de ácido e iniciador. Debido a esto, las partículas de polimerización formadas en la primera etapa de polimerización se presentan sin disolver. Solo con una creciente neutralización durante la segunda etapa de polimerización (por ejemplo, por suministro de amoniaco) aumenta el carácter hidrófilo de las partículas de polimerizado de la primera etapa, que pueden actuar como coloides protectores anfifílicos estabilizantes de la dispersión, en la polimerización por emulsión que se inicia con el suministro de los monómeros principales de la segunda etapa, dado que están compuestos preferiblemente por unidades de alquil(met)acrilato no polares y unidades de ácido de (met)acrilato polares.

También son objeto de la invención dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión, producidas según el procedimiento según la invención, el uso de las dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión para la producción de artículos autoadhesivos, artículos autoadhesivos que están producidos mediante el uso de un adhesivo sensible a la presión, conteniendo una dispersión polimérica acuosa según la invención, así como un correspondiente procedimiento para la producción de artículos autoadhesivos.

Las dispersiones poliméricas producidas según la invención pueden obtenerse por polimerización en emulsión radical de compuestos etílicamente insaturados (monómeros). La polimerización tanto de la primera como también de la segunda etapa se lleva a cabo en este caso preferiblemente sin emulsionantes o con pocos emulsionantes, en el sentido de que se no suministra ninguno o menos de un 1 % en peso de emulsionante para la estabilización de la dispersión polimérica según la invención. Los emulsionantes son en la mezcla de polimerización, sustancias suministradas no poliméricas, anfifílicas, tensioactivas. Unas cantidades mínimas de emulsionantes, motivadas por ejemplo por el uso de siembra de polímeros estabilizada con emulsionantes, son en este caso inofensivas. Preferiblemente se usa en total menos de un 1 o menos de un 0,5 % en peso, particularmente menos de un 0,4 % en peso, o menos de un 0,3 % en peso de emulsionante, referido al contenido de sólidos de la dispersión polimérica, o ningún emulsionante.

En la primera etapa se produce un polimerizado a partir de monómeros, que comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso, referido a la cantidad total de los monómeros de la primera y la segunda etapa. Preferiblemente en la primera etapa se copolimerizan monómeros con grupos ácidos (monómeros ácidos) con monómeros sin grupos ácidos, particularmente monómeros no iónicos. La relación de peso de monómeros con grupos ácidos con respecto a monómeros sin grupos ácidos se encuentra en la mezcla de monómeros de la primera etapa de polimerización preferiblemente en el intervalo de 0,5 : 99,5 a 30 : 70, preferiblemente de 1 : 99 a 20 : 80 o de 2 : 98 a 15 : 85.

El polimerizado de la primera etapa no es soluble en agua con valores de pH bajos de por ejemplo 2 a 3 y con grupos ácidos no neutralizados, pero está disperso en agua. Si durante, o antes y durante de la polimerización de la segunda etapa se suministran medios de neutralización, aumenta sucesivamente con grado de neutralización en aumento de los grupos ácidos, la hidrofilia y la solubilidad en agua del polimerizado de la primera etapa. Con una hidrofilia y una solubilidad en agua en aumento, el polimerizado de la primera etapa puede actuar cada vez más como coloide protector para el polímero de la segunda etapa, y hacia el final de la polimerización estabilizar la dispersión polimérica con alto contenido en materia sólida polimérica. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que unen grandes cantidades de agua durante la disolución y que pueden estabilizar dispersiones de polímeros no solubles en agua. El peso molecular promedio de los coloides protectores se encuentra preferiblemente por encima de 1000g/mol, particularmente por encima de 2000g/mol y preferiblemente en hasta 50000g/mol o hasta 10000g/mol, por ejemplo de 1000 a 10000g/mol, de 1000 a 10000g/mol o de 2000 a

10000g/mol.

Los polimerizados de la primera etapa que se tornan efectivos como coloides protectores durante la neutralización, se usan preferiblemente en una cantidad de 1 a 60 % en peso, o de 5 a 50 % en peso, o de 7 a 40 % en peso, o de 10 a 30 % en peso (particularmente cuando el contenido de sólido total de la dispersión polimérica según la invención es de más del 50 % en peso), referido al 100 % en peso de los monómeros a polimerizar.

Los grupos ácidos del polimerizado de la primera etapa pueden neutralizarse parcialmente o completamente con bases adecuadas. Preferiblemente se usa como medio de neutralización sosa caustica, potasa caustica o amoniaco.

Los monómeros ácidos usados en la primera etapa pueden copolimerizarse con monómeros sin grupo ácido. El polimerizado de la primera etapa se forma preferiblemente de al menos un 40 % en peso de los monómeros principales no iónicos definidos más abajo con más detalle, así como de un segundo tipo de monómero elegido de monómeros ácidos etílicamente insaturados. El polimerizado de la primera etapa puede estar formado adicionalmente por otros monómeros no iónicos. El polimerizado de la primera etapa está conformado preferiblemente por un 40 % en peso, particularmente de un 60 a 99 % en peso, o de 80 a 98 % en peso de monómeros principales, referido al total de los monómeros de la primera etapa, que se eligen del grupo compuesto por alquil(met)acrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos de carbono de hasta 20 átomos C, aromatos de vinilo con hasta 20 átomos C, nitrilos etílicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros. Monómeros principales para el polimerizado de la primera etapa son por ejemplo ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato. También son adecuadas particularmente mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos de carbono con 1 a 20 átomos C son por ejemplo laureato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido Versatic y acetato de vinilo. Como enlaces vinilaromáticos se tienen en consideración toluol de vinilo, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etílicamente insaturados sustituidos con cloro, fluor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres hay que nombrar por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere viniléter de alcoholes con 1 a 4 átomos C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos C y dos enlaces dobles olefínicos se nombran butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros principales para el polimerizado de la primera etapa se prefieren alquilacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquilmetacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, viniléster de ácidos carboxílicos con hasta 20 átomos C, y mezclas de estos monómeros, particularmente alquilacrilatos C<sub>1</sub>-a C<sub>8</sub> y alquilmetacrilatos C<sub>1</sub>- a C<sub>8</sub> y viniléster. Especialmente preferidos son acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, metilmetacrilato y acetato de vinilo.

El polimerizado de la primera etapa sigue estando compuesto preferiblemente en un 1 % en peso, particularmente de un 1 a 40 % en peso o de 2 a 20 % en peso, referido a varios monómeros de la primera etapa, de monómeros ácidos etílicamente insaturados. Monómeros ácidos etílicamente insaturados son por ejemplo ácidos carboxílicos etílicamente insaturados, ácido sulfónico etílicamente insaturado y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etílicamente insaturados se usan preferiblemente ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos insaturados alfa, beta-monoetílicamente que presentan de 3 a 6 átomos C en la molécula. Ejemplos para ello son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico y acrilato 2-carboxietil. Como ácidos sulfónicos etílicamente insaturados, se adecuan por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometil propano sulfónico, sulfopropilacrilato y sulfopropilmetacrilato. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, es especialmente ventajoso el ácido acrílico.

En una forma de realización preferida, se trata en el caso del polimerizado de la primera etapa, de un copolímero, que

- (i) se usa en una cantidad de 5 a 50 % en peso, referido a 100 partes de peso de los monómeros a polimerizar en total en la primera y en la segunda etapa,
- (ii) está compuesto por al menos un 80 % en peso y hasta 99 % en peso de monómeros principales, los cuales se eligen del grupo consistente en alquil(met)acrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, ésteres de vinilo de ácidos de carbono de hasta 20 átomos C y mezclas de estos monómeros, particularmente 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, metilmetacrilato, y acetato de vinilo, y
- (iii) está compuesto por al menos un 1 % en peso y hasta un 20 % en peso de monómeros ácidos etílicamente insaturados, los cuales se eligen preferiblemente de ácido acrílico, ácido metacrílico y su mezcla.

En una forma de realización de la invención se usa en la polimerización de la primera etapa al menos un regulador de peso molecular. De esta manera puede reducirse mediante una reacción de terminación de cadena la masa molar del polimerizado en emulsión. Los reguladores se unen en este caso al polímero, en general a la terminación de la cadena. La cantidad de los reguladores es particularmente de 0,05 a 4 partes de peso, particularmente preferido de 0,05 a 0,8 partes de peso y de manera especialmente preferida de 0,1 a 0,4 partes de peso, referido a 100 partes de peso de los monómeros a polimerizar. Son reguladores adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol como tert.-butilmercaptano, éster de alquilo de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropil trimetoxisilano, o tert.-dodecilmercaptano. En el caso de los reguladores se trata en general de compuestos con bajo peso molecular con un peso molar por debajo de 2000, particularmente por debajo de 1000g/mol.

- En una forma de realización ventajosa de la invención se lleva a cabo de la polimerización de la primera etapa en presencia de látex de siembra. El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas poliméricas pequeñas con un diámetro de partícula medio de preferiblemente 20 a 40 nm. El látex de siembra se usa en una cantidad de preferiblemente 0,05 a 5 % en peso, de manera especialmente ventajosa de 0,1 a 3 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros de la primera y de la segunda etapa. Es adecuado por ejemplo un látex con base de poliestireno o con base de polimetilmetacrilato. Un látex de siembra preferido es siembra de poliestireno.
- En el caso de los monómeros usados para la polimerización de la segunda etapa, se trata preferiblemente de al menos un 60 % en peso, preferiblemente al menos un 80 % en peso, por ejemplo de 80 a 100 % en peso, de manera especialmente ventajosa de al menos 90 % en peso o de 100 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros de la segunda etapa, de uno o más de los monómeros principales descritos a continuación. Los monómeros principales se eligen del grupo consistente en alquil(met)acrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres de vinilo de ácidos de carbono de hasta 20 átomos C, aromatos de vinilo con hasta 20 átomos C, nitrilos etílicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes de 1 a 10 átomos C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.
- Han de nombrarse por ejemplo ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato. También son adecuadas particularmente mezclas de los ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Los ésteres de vinilo de ácidos de carbono con 1 a 20 átomos C son por ejemplo laureato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster de vinilo de ácido Versatic y acetato de vinilo. Como enlaces vinilaromáticos se tienen en consideración toluol de vinilo, alfa y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etílicamente insaturados sustituidos con cloro, fluor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como viniléteres hay que nombrar por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefiere viniléter de alcoholes con 1 a 4 átomos C. Como hidrocarburos con 4 a 8 átomos C y dos enlaces dobles olefínicos se nombran butadieno, isopreno y cloropreno.
- Como monómeros principales para la polimerización de la segunda etapa se prefieren alquilacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquilmetacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, particularmente alquilacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y alquilmetacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y vinilaromatos, particularmente estireno y sus mezclas. Son especialmente ventajosos metilacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-propilheptilacrilato, estireno, acetato de vinilo, así como mezclas de estos monómeros.
- Junto con los monómeros principales, los monómeros para la polimerización de la segunda etapa pueden comprender otros monómeros, por ejemplo monómeros con ácido carboxílico, y grupos de ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Se nombran por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico. Otros monómeros son por ejemplo también monómeros con grupos hidroxilos, particularmente hidroxialquil(met)acrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, así como (met)acrilamida. Como otros monómeros se nombran además de ello feniloxietilglicolmono(met)acrilato, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, amino-(met-)acrilatos como 2-aminoetil-(met)acrilato. Como otros monómeros también se nombran monómeros reticulados. Preferiblemente los monómeros usados en la segunda etapa comprenden menos del 2 % en peso o ningún monómero con grupos ácidos.
- Particularmente los monómeros para la polimerización de la segunda etapa se eligen en al menos 60 % en peso, de manera especialmente preferida 80 % en peso, por ejemplo de 60 a 100 % en peso, y de manera muy especialmente ventajosa en al menos 95 % en peso o 100 % en peso de al menos un alquilacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, al menos un alquilmetacrilato C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, su mezcla o su mezcla con al menos otro monómero, elegido de estireno, acetato de vinilo e hidroxialquilacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- En una forma de realización, el monómero usado en la primera etapa con al menos un grupo ácido es ácido acrílico; los monómeros sin grupo ácido usados en la primera etapa se eligen entre 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, metilacrilato, metilmetacrilato, acetato de vinilo y su mezcla; y al menos un 80 % en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se eligen del grupo consistente en alquilacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alquilmetacrilatos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, acetato de vinilo, estireno y su mezcla.
- Los monómeros de la polimerización de la segunda etapa se eligen de tal manera, que la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero producido a partir de los monómeros de la segunda etapa, es inferior a -20 °C, se encuentra particularmente en el intervalo de -60 °C a -30 °C, o en el intervalo de -55 °C a -35 °C. Mediante una variación precisa del tipo y de la cantidad de los monómeros es posible para el experto, según la invención, producir compuestos poliméricos acuosos, cuyos polímeros presentan una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. Es posible una orientación mediante la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según la enciclopedia Ullmann de Química técnica, tomo. 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) puede tomarse para un cálculo de la temperatura de transición vítrea de polimerizados mixtos de manera bastante aproximada:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

donde  $x^1, x^2, \dots, x^n$  significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..... n y  $Tg^1, Tg^2, \dots, Tg^n$ , las temperaturas de transición vítrea de los polimerizados compuestos respectivamente solo por uno de los monómeros 1, 2, ..... n en grados kelvin. Los valores  $T_g$  para los homopolimerizados de la mayoría de los monómeros son conocidos y están recogidos por ejemplo en la enciclopedia Ullmann de Química Industrial, tomo 5, volumen A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea son por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, y 3rd Ed. J.Wiley, New York 1989. Para el etilacrilato se usa un valor de  $-13^\circ\text{C}$ .

La temperatura de transición vítrea real del polimerizado de la dispersión polimérica según la invención (primera y segunda etapa) se encuentra preferiblemente en el intervalo de  $-55^\circ\text{C}$  a  $-30^\circ\text{C}$ . La temperatura de transición vítrea real puede determinarse por calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, llamada "temperatura de punto medio").

La relación de peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa, con respecto a la cantidad de monómeros usados en la segunda etapa, es preferiblemente de 5:95 a 50:50 o de 5:95 a 40:60, de manera especialmente preferida de 10:90 a 30:70.

La producción de la dispersión polimérica según la invención se efectúa por polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión se polimerizan en agua compuestos etílicamente insaturados (monómeros), donde normalmente se usan emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos con propiedades tensioactivas para la estabilización de las gotitas de monómeros y de las partículas poliméricas formadas más tarde a partir de los monómeros. Sin embargo, según la invención, se efectúa tanto la polimerización de la primera etapa, como también la polimerización de la segunda etapa con escasez de emulsionantes o casi sin emulsionantes. Preferiblemente se usa en total menos de un 1 o menos de un 0,5 % en peso, particularmente menos de un 0,4 % en peso, o menos de un 0,3 % en peso de emulsionante, referido al contenido de sólidos de la dispersión polimérica, o ningún emulsionante. Para la estabilización de la dispersión polimérica que se produce en la polimerización de la segunda etapa, se usa el polimerizado de la primera etapa, que se transforma in situ mediante la adición de medios de neutralización, de un polímero no soluble en agua, no efectivo como coloide protector, en un polímero soluble en agua, efectivo como coloide protector.

Preferiblemente se efectúa la neutralización de grupos ácidos del primer polimerizado por alimentación al menos parcial de un medio de neutralización durante la polimerización de la segunda etapa, donde la alimentación de medio de neutralización se efectúa preferiblemente en paralelo a la alimentación de monómeros. El medio de neutralización puede añadirse en este caso mediante una alimentación conjunta con los monómeros a polimerizar, o en una alimentación separada. Tras la alimentación de varios monómeros, el recipiente de polimerización contiene la cantidad necesaria equivalente al ácido de medio de neutralización para la neutralización de al menos 10 %, preferiblemente de 30 a 100 % o de 30 a 90 %.

La polimerización en emulsión de la primera y de la segunda etapa puede iniciarse con iniciadores solubles en agua. Iniciadores solubles en agua son por ejemplo sales de amonio y de los metales alcalinos del ácido perdisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo tert-butilhidroperóxido. También son adecuados como iniciador los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas iniciadores de reducción-oxidación-Red-Ox consisten en al menos un medio de reducción normalmente inorgánico y un medio de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación, se trata por ejemplo de uno de los iniciadores nombrados anteriormente para la polimerización en emulsión. En el caso de los componentes de reducción se trata por ejemplo de sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito sódico, sulfito ácido de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso, como bisulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, así como bisulfito de acetona o medios de reducción como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores Red-Ox pueden usarse conjuntamente con compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede presentarse en varias etapas de valencia. Sistemas iniciadores Red-Ox habituales son por ejemplo ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato sódico, tert-butilhidroperóxido/bisulfito sódico, tert-butilhidroperóxido/ ácido hidroximetanosulfínico Na. Los componentes individuales, como por ejemplo el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y bisulfito sódico.

Los iniciadores nombrados se usan normalmente en forma de soluciones acuosas, donde la concentración inferior está determinada por la cantidad de agua justificable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del correspondiente compuesto en agua. En general la concentración de los iniciadores es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 20 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,3 a 10 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar. También se pueden usar varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización de la segunda etapa pueden usarse los reguladores de peso molecular nombrados arriba. Preferiblemente sin embargo, se efectúa la polimerización de la segunda etapa sin adición de reguladores de peso molecular adicionales.

5 La polimerización en emulsión se efectúa por norma general en 30 a 130 °C, preferiblemente en 50 a 90 °C. El medio de polimerización puede consistir tanto solo en agua, como también en mezclas de agua y líquidos que pueden mezclarse con ella, como metanol. Preferiblemente se usa solo agua. La polimerización en emulsión de la primera etapa puede llevarse a cabo tanto como proceso por lotes, como también en forma de un proceso de alimentación, incluyendo un modo de proceder por etapas o de gradientes. En la polimerización se predispone preferiblemente una siembra de polímeros para un mejor ajuste del tamaño de las partículas.

10 La manera en que se añade el iniciador en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa radicalica al recipiente de polimerización, es conocida por el experto medio. Puede tanto disponerse completamente en el recipiente de polimerización, como también de manera continua o escalonada en la medida de su uso en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa radicalica. En cada caso particular, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, y también de la temperatura de la polimerización. Preferiblemente se predispone una parte, y el resto se añade en la medida del uso de la zona de polimerización. Para la retirada de los monómeros residuales se añade un iniciador normalmente también tras la finalización de la polimerización en emulsión real, es decir, tras un volumen de los monómeros de al menos un 95 %. Los componentes individuales pueden añadirse al reactor durante el proceso de alimentación desde arriba, en el lado, o desde abajo a través del suelo del reactor.

20 En la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero con contenido en sólidos generalmente de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso, de manera especialmente preferida de más de o igual a 50 % en peso. Para un rendimiento alto de espacio/tiempo del reactor, se prefieren dispersiones con un contenido en sólidos lo más alto posible. Para poder alcanzar contenidos en sólido de > 60 % en peso, debería establecerse un tamaño de partículas bi o multimodal, dado que de lo contrario, la viscosidad sería demasiado alta y la dispersión ya no sería manejable. La producción de una nueva generación de partículas, puede efectuarse por ejemplo por la adición de siembra (EP 81083), por la adición de cantidades de emulsionante sobrantes, o por la adición de miniemulsiones. Una ventaja adicional que conlleva la baja viscosidad en el caso de un contenido de sólidos alto, es el comportamiento de revestimiento mejorado en el caso de contenido de sólidos alto. La producción de una/as nueva generación/es de partículas puede llevarse a cabo en cualquier momento. Se rige por la distribución del tamaño de partículas perseguida para una viscosidad baja.

El polimerizado producido de esta manera se usa preferiblemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaño de las partículas de la dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la distribución de tamaño de partículas monomodal, el tamaño de las partículas medio de las partículas poliméricas dispersas en la dispersión acuosa es preferiblemente inferior a 500nm, particularmente inferior a 400nm. Con tamaño de partículas medio se entiende en este caso el valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de partículas, esto es, un 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partículas más pequeño que el valor  $d_{50}$ . La distribución del tamaño de las partículas puede determinarse de manera conocida con la ultracentrifugadora analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (Química macromolecular 185) (1984), página 1025 – 1039). En el caso de distribución de tamaño de partículas bi o multimodal el tamaño de las partículas puede ser de hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión polimérica se ajusta preferiblemente a un pH superior a 5, particularmente a un valor de pH entre 5,5 y 8.

45 Un adhesivo sensible a la presión según la invención contiene los polímeros de adhesivo sensible a la presión preferiblemente en forma de dispersión polimérica acuosa, como se obtuvo o puede obtenerse con la polimerización en emulsión. Los adhesivos sensibles a la presión pueden consistir solamente en los polímeros, o en la dispersión acuosa de los polímeros. El adhesivo sensible a la presión puede contener no obstante otros aditivos, por ejemplo, agentes de carga, materia colorante, agentes dilatantes, espesantes, preferiblemente espesantes asociativos, antiespumantes, suavizantes, pigmentos, agentes humectantes o resinas fijadoras (resinas pegajosas). Las resinas fijadoras son conocidas por ejemplo de Adhesive Age, julio 1987, página 19-23 o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), página 588-592. Para una humectación mejor de superficies, los adhesivos sensibles a la presión pueden contener por ejemplo medios auxiliares de humectación, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, alquifenoletoxilato, nonilfenoletoxilato, polioxietileno/propileno, éster dialquilo de ácidos dicarboxílicos sulfonados o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad de aditivos es en total de 0,05 a 5 partes de peso, particularmente 0,1 a 3 partes de peso de 100 partes de peso de polímeros (sólidos).

55 Las resinas fijadoras son por ejemplo resinas naturales como resinas colofonias, y sus derivados obtenidos mediante dismutación o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Estos pueden presentarse en su forma de sal (por ejemplo con contraiones uni o multivalentes (cationes) o preferiblemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación pueden ser uni o multivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1, 2, 3-propanotriol, pentaeritritol. Además de ello, pueden usarse también resinas hidrocarbonadas, por ejemplo resinas cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas hidrocarbonadas con base en compuestos CH insaturados, como butadieno, pentano, metilbutano, isopreno, piperileno, metano divinílico, pentadieno, ciclopentano, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, toluol de vinilo. Como resinas

fijadoras también se usan cada vez más poliacrilatos, que presentan un bajo peso molar. Estos poliacrilatos tienen preferiblemente un peso molecular medio  $M_w$  por debajo de 30 000. Los poliacrilatos constan preferiblemente en 60, particularmente al menos en 80 % en peso de alquilo(met)acrilatos  $C_1-C_8$ . Las resinas fijadoras preferidas son resinas colofonias naturales o químicamente modificadas. Las resinas colofonias consisten en su parte predominante en ácido abiético o derivados de ácido abiético. Las resinas fijadoras pueden añadirse fácilmente a la dispersión polimérica. Las resinas fijadoras se encuentran en este caso ellas mismas en forma de una dispersión acuosa. La cantidad en peso de las resinas fijadoras es preferiblemente de 5 a 100 partes de peso, de manera especialmente ventajosa de 10 a 50 partes de peso, referido a 100 partes de peso de polímero (sólido/sólido).

La dispersión del adhesivo sensible a la presión según la invención puede usarse para la producción de artículos autoadhesivos. Los artículos autoadhesivos pueden obtenerse en cuanto que el material de soporte se reviste al menos en parte con la dispersión de adhesivo sensible a la presión. Preferiblemente los artículos autoadhesivos pueden retirarse tras el pegado. En el caso de los artículos autoadhesivos puede tratarse por ejemplo de láminas, cintas o etiquetas. Son materiales de soporte adecuados por ejemplo, papel, láminas de material plástico y láminas metálicas. En el caso de las cintas autoadhesivas según la invención, puede tratarse de cintas revestidas por un lado o por los dos lados de las sustancias anteriores. Son especialmente ventajosas etiquetas autoadhesivas. En el caso de las etiquetas autoadhesivas según la invención, puede tratarse de etiquetas de papel o de una lámina termoplástica. Como láminas termoplásticas se tienen en cuenta por ejemplo láminas de poliolefinas (por ejemplo polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefina, láminas de poliésteres (por ejemplo, polietilentereftalato) o poliacetato. Las superficies de las láminas poliméricas termoplásticas tienen preferiblemente tratamiento de corona. Las etiquetas están revestidas con adhesivo por un lado. Son substratos preferidos para los artículos autoadhesivos, papel y láminas poliméricas. Artículos autoadhesivos especialmente preferidos son etiquetas de papel.

Los artículos autoadhesivos están revestidos en al menos una superficie, al menos parcialmente con un adhesivo sensible a la presión según la invención. El adhesivo puede aplicarse sobre los artículos con métodos habituales como rodillos, alisadores o mediante pintado. Pueden usarse procedimientos de revestimiento habituales, como por ejemplo recubrimiento por rodillos, recubrimiento por contrarodillos, recubrimiento por rodillos de grabado, recubrimiento por rodillos de contragrabado, recubrimiento por cepillado, recubrimiento por varillas, revestimiento por pulverización, revestimiento por chorro de aire, revestimiento de menisco, revestimiento de cortina o revestimiento por inmersión. La cantidad de aplicación es preferiblemente de 0,1 a 30 g, de manera especialmente preferida de 2 a 20 g de materia sólida por  $m^2$ . Tras la aplicación sigue en general un paso de secado para la eliminación del agua o del medio disolvente. El agua puede eliminarse por secado por ejemplo de 50 a 150 °C. Los substratos revestidos obtenidos de esta manera, se usan por ejemplo como artículos autoadhesivos, como etiquetas, cintas adhesivas o láminas. Los soportes pueden cortarse para ello antes o después de la aplicación del adhesivo para dar lugar a cintas adhesivas, etiquetas o láminas. Para el uso posterior, el lado del substrato revestido con el adhesivo sensible a la presión, puede taparse con un papel retirable, por ejemplo un papel siliconado.

En el caso de los substratos, sobre los que se pueden colocar ventajosamente los artículos autoadhesivos, puede tratarse por ejemplo de metal, madera, vidrio, papel o material plástico. Los artículos autoadhesivos son adecuados particularmente para pegar en superficies de envases, cajas de cartón, envases de material plástico, libros, ventanas, carrocerías de vehículos o piezas de carrocería.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de artículos autoadhesivos, en el que se usa una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión según la invención. En este caso las dispersiones acuosas de adhesivo sensible a la presión pueden usarse como tales o según la confección con los medios auxiliares nombrados arriba. En el procedimiento para la producción de artículos autoadhesivos se aplica y se seca la dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión sobre un material de soporte, que preferiblemente se elige de papel y láminas de material plástico.

Son ventajas especiales del procedimiento de producción según la invención y de los productos según la invención particularmente:

- cohesión y/o adhesión mejoradas en comparación con dispersiones de adhesivo sensible a la presión producidas convencionalmente
- reducción del contenido de coágulos en comparación con dispersiones de adhesivo sensible a la presión producidas convencionalmente
- puede trabajarse con pocos emulsionantes o casi sin emulsionantes (las pequeñas cantidades de emulsionante al usar siembra de polimerizado estabilizada con emulsionantes no son dañinas)
- Simplicidad del procedimiento (no es necesario añadir el iniciador por dosificación)
- Ahorro de costes en comparación con otras dispersiones poliméricas estabilizadas con coloides protectores, dado que debido a la producción in situ del coloide protector puede suprimirse la síntesis separada, el transporte y el almacenamiento del coloide protector.
- Amplia variabilidad del procedimiento referido a la composición del coloide protector usable (polímero de la primera etapa), así como de la composición general de la dispersión polimérica.



**Ejemplos**

**Ejemplo B1**

En un tanque de reacción con agitador tipo ancla calentado a 85 °C, se predisponen 19,7 g de dispersión de siembra de poliestireno (contenido: 33 %, tamaño de partículas = 30 nm) y 430 g de agua completamente desalada. A continuación se añaden 111 g de solución de peroxodisulfato sódico (de 7 % en agua) y se agita durante 3 min a 85 °C. Después de ello se lleva a cabo dentro de los siguientes 40 min la adición de la alimentación de monómeros 1. Tras un polimerizado posterior de la primera etapa de polimerización de 10 minutos se neutraliza parcialmente con 6,2 g de amoniaco (de 25 % en agua) en 25 g de agua completamente desalada. Entonces se inicia la segunda etapa de polimerización, en cuanto que se inicia la alimentación de monómeros 2 y se añade dentro de los siguientes 90 minutos. 40 minutos tras el inicio de la alimentación de monómeros 2 se neutraliza por alimentación de 7,8 g de amoniaco (25 % en agua) en 31 g de agua completamente desalada dentro de los siguientes 10 minutos. A continuación se añaden además 13 g de tert-butilhidroperóxido y 16,9 g de bisulfito de acetona, se enfría y se filtra. Contenido de sólidos 54 %; valor de pH 5,6

Alimentación de monómero 1:

|    |         |   |
|----|---------|---|
| 15 | 74 g    | Agua  |
|    | 1,63 g  | Disponil® FES 77 (éter sulfato de alcoholes grasos, sal sódica, solución acuosa de 32-34 %) |
|    | 1,16 g  | Dowfax® 2A1 (disulfonato de óxido de difenil alquilo, solución acuosa de 45 %)              |
|    | 13 g    | Ácido acrílico  |
|    | 20,8 g  | Metilmetacrilato  |
| 20 | 205,4 g | 2-etilhexilacrilato   |
|    | 1,95 g  | 2-etilhexiltioglicolato   |

Alimentación de monómero 2:

|    |        |                              |
|----|--------|------------------------------|
|    | 304 g  | Agua                         |
|    | 6,5 g  | Disponil® FES 77             |
| 25 | 4,62 g | Dowfax® 2A1                  |
|    | 20,8 g | Acrilato de 2-hidroxipropilo |
|    | 20,8 g | Estireno                     |
|    | 62,4 g | Acetato de vinilo            |
|    | 936 g  | 2-etilhexilacrilato          |

**30 Ejemplos B2 – B6**

Polimerización como en el ejemplo B1 con uso de las alimentaciones de monómeros 1 y 2 representadas en las tablas 1 y 2, en relación de peso 20:80, referido a los monómeros.

Tabla 1: alimentación de monómeros 1 (datos en partes en peso)

|                         | B1    | B2    | B3    | B4    | B5    | B6    |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2-etilhexilacrilato     | 79    | 79    |       | 79    | 79    | 79    |
| n-butilacrilato         |       |       | 79    |       |       |       |
| Metilmetacrilato        | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
| Acetato de vinilo       | 8     | 8     |       | 8     | 8     | 8     |
| Metilacrilato           |       |       | 8     |       |       |       |
| Ácido acrílico          | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |
| 2-etilhexiltioglicolato | 0,15  | 0,15  | 0,15  | 0,15  | 0,15  | -     |
| Disponil® FES 77        | 0,1   | -     | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| Dowfax® 2A1             | 0,1   | -     | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| Tg[ °C]                 | -38,5 | -38,5 | -25,6 | -38,5 | -38,5 | -38,5 |

Tabla 2: alimentación de monómeros 2 (datos en partes en peso)

|                              | B1    | B2    | B3    | B4    | B5    | B6    |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2-etilhexilacrilato          | 90    | 90    | 90    | 89    | 79    | 90    |
| Acetato de vinilo            | 6     | 6     | 6     | 6     | 10    | 6     |
| Estireno                     | 2     | 2     | 2     | 2     | -     | 2     |
| Acrilato de 2-hidroxipropilo | 2     | 2     | 2     | 2     | -     | 2     |
| Metilmetacrilato             |       |       |       |       | 10    |       |
| Ácido acrílico               |       |       |       | 1     | 1     |       |
| Disponil® FES 77             | 0,1   |       |       | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| Dowfax® 2A1                  | 0,1   |       |       | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| Tg[ °C]                      | -50,9 | -50,9 | -50,9 | -49,8 | -39,4 | -50,9 |

Dispersión polimérica comparativa V1 a V6

- 5 La producción se llevó a cabo de manera análoga para B1 a B6 con la diferencia, de que la polimerización se efectuó de una etapa, esto es, se alimentó una mezcla de alimentación de monómero 1 y de alimentación de monómero 2, respectivamente como alimentación de monómero conjunta, única, en 130 minutos.

Las dispersiones se examinaron en busca de formación de coágulos. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: formación de coágulos, datos en g

|          | B1 | V1 | B2 | V2 | B3 | V3 | B4 | V4 | B5 | V5 | B6 | V6 |
|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Coágulos | 10 | 50 | 18 | 25 | 14 | 30 | 5  | 10 | 5  | 10 | 5  | 15 |

10 Examen de aplicación técnica

Los adhesivos sensibles a la presión se revistieron y secaron con una cantidad de aplicación de 19 g/m<sup>2</sup> en Hostaphan® RN 36 (lámina de tereftalato de polietileno orientada biaxialmente, 36 mm de grosor) como soporte. A continuación se determinaron la resistencia al pelado (adhesión) y la resistencia al corte (cohesión).

- 15 El soporte revestido con adhesivo sensible a la presión se cortó en tiras de prueba de 25mm de anchura. Para la determinación de la resistencia al corte, se pegaron las tiras de prueba con una superficie de pegado de 25x25 mm sobre acero, y se presionaron 1 vez con un rodillo de 1 kg, se almacenaron 10 min (en clima normalizado, 50 % de humedad relativa 1 bar, 23 °C) y a continuación se cargaron en estado colgado con un 1 kg de peso (en clima normalizado). La medida para la resistencia al corte fue el tiempo en minutos hasta la caída del peso; se calcula respectivamente el promedio de 5 mediciones.

- 20 En la determinación de la resistencia al pelado (adhesión) se pegó respectivamente una tira de prueba de 25mm de ancho en un cuerpo de prueba de polietileno, y se presionó 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso. Se fijó luego con un extremo en las mordazas superiores de un aparato de prueba de tracción-dilatación. La tira adhesiva se retiró a 300mm/min con un ángulo de 180° desde la superficie de prueba, es decir, la tira adhesiva se dobló y se retiró paralela al cuerpo de prueba y se midió la carga de fuerza necesaria para ello. La medida para la resistencia al pelado fue la fuerza en N/25 mm, que resultó como valor promedio de cinco mediciones. La resistencia al pelado se determinó 24 horas tras el pegado. Tras este tiempo la fuerza de pegado se ha conformado completamente. Los métodos de ensayo se corresponden esencialmente a los métodos de ensayo de Finat (FTM) n° 1 y n° 8. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: resultados del ensayo de resistencia al pelado y resistencia al corte

| Ejemplo | Resistencia al pelado en PE [N/25 mm] | Resistencia al corte sobre acero [min] |
|---------|---------------------------------------|--|
| B1      | 8,2                                   | 60                                     |
| V1      | 4,0                                   | 8                                      |
| B2      | 6,9                                   | 20                                     |
| V2      | 4,5                                   | 4                                      |
| B3      | 11,7                                  | 6                                      |
| V3      | 3,7                                   | 1                                      |
| B4      | 14,8                                  | 551                                    |
| V4      | 7,1                                   | 29                                     |
| B5      | 5,0                                   | > 1000                                 |
| V5      | 5,0                                   | 213                                    |
| B6      | 13,0                                  | 2100                                   |
| V6      | 13,0                                  | 1666                                   |

5 Los ejemplos según la invención muestran frente al correspondiente ejemplo comparativo directo, respectivamente una resistencia al corte claramente más elevada (cohesión), donde la adhesión se mantiene al menos igual. Los ejemplos B1 a B4 muestran frente al correspondiente ejemplo comparativo directo, respectivamente una resistencia al pelado claramente más elevada (adhesión).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión,
  - donde primeramente en una primera etapa se produce un primer polimerizado disperso en agua en medio acuoso por polimerización en emulsión radicalica, donde el primer polimerizado se produce a partir de una primera composición que contiene monómeros etílicamente insaturados, polimerizables radicalicamente, y donde
  - 5 - a continuación se produce en una segunda etapa una dispersión polimérica en medio acuoso y en presencia del primer polimerizado por polimerización en emulsión radicalica de una segunda composición diferente de la primera composición, conteniendo monómeros etílicamente insaturados, polimerizables radicalicamente,
  - 10 - donde los monómeros de la primera etapa comprenden al menos un monómero con al menos un grupo ácido en una cantidad de al menos 0,1 partes de peso, referido a la cantidad total de monómeros de la primera y de la segunda etapas, y
  - donde la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo con un valor de pH inferior a 5, y bien durante la polimerización de la segunda etapa, o antes y durante la polimerización de la segunda etapa, se neutralizan los grupos ácidos del primer polimerizado hasta tal punto que el valor de pH de la dispersión polimérica es al final de
  - 15 la segunda etapa mayor de 5; y
  - donde la temperatura de transición vítrea calculada para el polímero producido a partir de los monómeros de la segunda etapa, es inferior a -20 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** se usa en total menos de un 1,0 % en peso, referido al contenido en sólidos de la dispersión polimérica, de emulsionante, o no se usa emulsionante
- 20 alguno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en la primera etapa se copolimerizan monómeros presentando grupos ácidos con monómeros sin grupos ácidos, donde la relación en peso de monómeros que presentan grupos ácidos con respecto a monómeros sin grupos ácidos se encuentra en el intervalo de 2:98 a 15:85.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los monómeros con al menos un grupo ácido usados en la primera etapa se eligen del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético, ácido vinil-láctico, acrilato 2-carboxietilo, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometil propano sulfónico, sulfopropilacrilato, sulfopropilmetacrilato y mezclas de estos monómeros; y los monómeros sin grupos ácidos usados en la primera
- 30 etapa se eligen de grupo consistente en alquilacrilatos C1 a C10, alquilmecacrilatos C1 a C10, vinilésteres de ácidos carboxílicos con hasta 20 átomos de C, y mezclas de estos monómeros.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos un 60 % en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se eligen del grupo consistente en alquilacrilatos C1 a C20, alquilmecacrilatos C1 a C20, vinilésteres de ácidos carboxílicos con hasta 20 átomos de C, vinilaromatos con hasta
- 35 20 átomos de C, nitrilos etílicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles y mezclas de estos monómeros.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el monómero con al menos un grupo ácido usado en la primera etapa es ácido acrílico; y que los monómeros sin grupo ácido usados en la
- 40 primera etapa se eligen de 2-etilhexilacrilato, n-butilacrilato, metilacrilato, metilmecacrilato, acetato de vinilo y su mezcla; y que al menos un 80 % en peso de los monómeros usados en la segunda etapa se eligen del grupo consistente en alquilacrilatos C1 a C10, alquilmecacrilatos C1 a C10, acetato de vinilo, estireno y su mezcla.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de transición vítrea calculada para un polímero producido a partir de los monómeros de la segunda etapa, se encuentra en el
- 45 intervalo de -60 °C a -30 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en la polimerización de la primera etapa se usa un regulador de peso molecular.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación en peso de la cantidad de los monómeros usados en la primera etapa con respecto a la cantidad de los monómeros usados en la
- 50 segunda etapa es de 5:95 a 50:50.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la polimerización de la primera etapa se lleva a cabo en presencia de látex de siembra.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la neutralización de los grupos ácidos del primer polimerizado se lleva cabo al menos parcialmente por alimentación de un medio de
- 55 neutralización durante la polimerización de la segunda etapa.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los monómeros usados en la segunda etapa comprenden menos de un 2 % en peso, o ningún monómero con grupos ácidos.
13. Dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión producido según el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.
- 5 14. Uso de la dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión según la reivindicación anterior para la producción de artículos autoadhesivos.
15. Artículo autoadhesivo, que puede obtenerse revistiendo el material de soporte con una dispersión de adhesivo sensible a la presión según la reivindicación 13.
- 10 16. Artículo autoadhesivo según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** se trata de una etiqueta autoadhesiva, una lámina adhesiva o de una cinta adhesiva.
17. Procedimiento para la producción de artículos autoadhesivos, **caracterizado por que** se proporciona una dispersión acuosa de adhesivo sensible a la presión según la reivindicación 13, y que se aplica y se seca sobre un material de soporte, elegido de papel y láminas de material plástico.