

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 233**

51 Int. Cl.:

B08B 3/10 (2006.01)

B08B 9/08 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

C09J 7/04 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09732068 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2268754**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de artículos autoadhesivos**

30 Prioridad:

16.04.2008 EP 08154639

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

02.09.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DRAGON, ANDREE;
DIEHL, HEIKO;
MÄURER, RALF y
FLAMING, ERIKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 581 233 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

Procedimiento para la fabricación de artículos autoadhesivos

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la separación de un material compuesto de un sustrato 1 y un sustrato 2, caracterizado porque el material compuesto se trata con un medio acuoso que presenta una temperatura ≥ 50 °C y un valor de pH $\geq 7,5$, en el que el material compuesto puede obtenerse mediante un procedimiento para la adhesión de un artículo autoadhesivo, en el que se lleva a contacto la superficie del artículo autoadhesivo revestida con la formulación de adhesivo con la superficie de un sustrato 2 y en el que el artículo autoadhesivo puede obtenerse mediante un procedimiento que está caracterizado porque se reviste al menos una superficie de un sustrato 1 libre de plastificantes con una formulación de adhesivo que contiene

10 A) un polímero A que puede obtenerse mediante polimerización por radicales con una temperatura de transición vítrea ≤ -40 °C (medida por medio de calorimetría de barrido diferencial, medición de punto medio, 20 K/min de acuerdo con la norma DIN 53765) que contiene en

15 del 0,1 % al 15 % en peso al menos un ácido mono o dicarboxílico C_3 a C_6 etilénicamente insaturado, su amida y/o un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo hidroxilo o amino (monómero A1) y en

del 85 % al 99,9 % en peso al menos otro monómero etilénicamente insaturado (monómero A2) que puede copolimerizarse por radicales con el al menos un monómero A1,

20 en forma polimerizada, añadiéndose las cantidades de los monómeros A1 y A2 hasta obtener el 100 % en peso y B) $\geq 0,01$ y ≤ 3 partes en peso de un compuesto de aminotriazina B, con respecto a 100 partes en peso de polímero A,

y en el que como sustrato 1 se usa papel.

25 La adhesión de etiquetas sobre objetos, tales como por ejemplo etiquetas de precio, etiquetas de identificación o etiquetas de marca sobre objetos de materiales naturales o sintéticos, en particular el etiquetado de botellas de bebidas de vidrio, plástico o vidrio revestido con plástico es familiar para el experto y se realiza con frecuencia por medio de adhesivos a base de caseína.

A este respecto se aplica el adhesivo acuoso a base de caseína por regla general en primer lugar sobre la superficie del objeto que va a etiquetarse y a continuación de esto se coloca la etiqueta sobre la superficie del objeto revestida con adhesivo y se seca a continuación el material compuesto obtenido.

30 Además el experto conoce una multiplicidad de etiquetas revestidas con adhesivos sensibles a la presión y su adhesión con objetos (véase por ejemplo el documento EP-A 1329492, EP-A 1479744 o DE-A 10208039). En el documento US 5183841 se describen adhesivos sensibles a la presión, que pueden desprenderse mediante agua y álcali, a base de determinados polímeros de adhesivos sensibles a la presión, agentes de pegajosidad y tensioactivos.

35 Es desventajoso en los adhesivos usados en el estado de la técnica en el etiquetado que, en el caso de las etiquetas de adhesivo sensible a la presión habituales, éstos puedan aplicarse sólo con dificultad sobre superficies húmedas (por ejemplo sobre botellas de bebidas húmedas), en el caso del uso de adhesivos a base de caseína son solubles a temperaturas ≤ 20 °C en medios acuosos neutros (por ejemplo durante el enfriamiento de botellas de bebidas etiquetadas en agua helada) y/o no pueden desprenderse de nuevo sin residuos en medios acuosos a temperaturas ≥ 50 °C y valores de pH $\geq 7,5$ (por ejemplo durante la limpieza de botellas de bebidas etiquetadas usadas).

40 Por tanto, el objetivo de la presente invención era la facilitación de un procedimiento para la fabricación de artículos autoadhesivos que no presentaran los inconvenientes de los artículos autoadhesivos del estado de la técnica y que pudieran separarse de nuevo sin residuos de un sustrato además en medios acuosos a temperaturas ≥ 50 °C y valores de pH $\geq 7,5$.

De manera sorprendente se solucionó el objetivo mediante el procedimiento definido anteriormente.

45 Para la preparación y uso de mezclas de un polímero A y una resina de aminotriazina B puede partirse del siguiente estado de la técnica.

En el documento DE-A 4426186 se divulga el uso de mezclas como aglutinantes para resinas de laca, que contienen derivados de aminotriazina especiales y polímeros que pueden reticularse con éstos. No se divulga el uso de estas mezclas como componentes de adhesivo.

50 El documento EP-A 1520898 divulga mezclas de polímeros y resinas de aminotriazina como adhesivos sensibles a la presión para la fabricación de artículos de PVC blando autoadhesivos. Dado que la capa de adhesivo en medio acuoso no muestra ninguna tendencia o muestra una tendencia únicamente baja a la eflorescencia, se atribuye esto a una alta estabilidad frente al agua. No se divulga una nueva separación de estos adheridos en el medio acuoso alcalino.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa un polímero A que puede obtenerse mediante polimerización por radicales con una temperatura de transición vítrea ≤ -40 °C, que contiene en

del 0,1 % al 15 % en peso al menos un ácido mono o dicarboxílico C_3 a C_6 etilénicamente insaturado, su amida y/o un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo hidroxilo o amino (monómero A1) y en

del 85 % al 99,9 % en peso al menos otro monómero etilénicamente insaturado (monómero A2) que puede copolimerizarse por radicales con el al menos un monómero A1

en forma polimerizada.

Como monómero A1 se tienen en consideración ácidos mono o dicarboxílicos C_3 a C_6 etilénicamente insaturados, en particular ácidos mono o dicarboxílicos C_3 y C_4 , tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido 2-metilmaleico y/o ácido itacónico, sus amidas, tales como por ejemplo acrilamida o metacrilamida, sus sales de metal alcalino o de amonio o sus anhídridos, tales como por ejemplo anhídrido maleico. Como monómeros A1 pueden usarse igualmente todos los monómeros etilénicamente insaturados, que contiene al menos un grupo hidroxilo, tales como por ejemplo acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo con grupos hidroxialquilo C_2 a C_{10} , ventajosamente grupos hidroxialquilo C_2 a C_4 , tales como en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo. Igualmente pueden usarse como monómeros A1 compuestos etilénicamente insaturados que contienen grupos metilolamida, tales como por ejemplo N-metilolacrilamida, y/o N-metilolmetacrilamida. Lógicamente deben considerarse como que pertenecen a los monómeros A1 también aquellos compuestos etilénicamente insaturados, cuyos grupos funcionales reaccionan en medio acuoso para dar grupos hidroxilo, tales como por ejemplo grupos epóxido, por lo que están comprendidos también monómeros tales como acrilato y metacrilato de glicidilo de los monómeros A1. Como monómeros A1 pueden usarse igualmente todos los monómeros etilénicamente insaturados, que contienen al menos un grupo amino, preferentemente un grupo amino primario, tal como por ejemplo acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo con grupos aminoalquilo C_2 a C_{10} , ventajosamente grupos aminoalquilo C_2 a C_4 , tales como en particular acrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de 2-aminoetilo, acrilato de 3-aminopropilo, metacrilato de 3-aminopropilo, acrilato de 4-aminobutilo y/o metacrilato de 4-aminobutilo. Los monómeros A1 preferentes son ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, ácido itacónico, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo y/o metacrilato de 3-hidroxipropilo. En particular preferentemente se usan como monómeros A1 ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

La cantidad total de monómeros A1 asciende a del 0,1 % al 15 % en peso, preferentemente a del 0,5 % al 10 % en peso y en particular preferentemente a del 1 % al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros A1 y A2 (cantidad de monómeros total).

Según esto asciende la cantidad total de monómeros A2 a del 85 % al 99,9 % en peso, preferentemente a del 90 % al 99,5 % en peso y en particular preferentemente a del 95 % al 99 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

Como monómero A2 se tienen en consideración todos aquellos monómeros etilénicamente insaturados, que se diferencian de los monómeros A1 y que pueden copolimerizarse por radicales con éstos de manera sencilla, tal como por ejemplo etileno, monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno o viniltoluenos, haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan de 1 a 18 átomos de C, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que presentan preferentemente de 3 a 6 átomos de C, tales como en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que presentan en general de 1 a 12, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 4 átomos de C, tal como especialmente acrilato y metacrilato de metilo, de etilo, de n-butilo, de iso-butilo, de pentilo, de hexilo, de heptilo, de octilo, de nonilo, de decilo y de 2-etilhexilo, fumarato y maleato de dimetilo o de di-n-butilo, nitrilos de ácidos carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, dinitrilo de ácido fumárico, dinitrilo de ácido maleico así como dienos C_{4-8} -conjugados, tales como 1,3-butadieno (butadieno) e isopreno. Los monómeros mencionados forman por regla general los monómeros principales que, con respecto a la cantidad total de monómeros A2, juntos alcanzan una proporción de ≥ 80 % en peso, preferentemente ≥ 90 % en peso y con frecuencia ≥ 95 % en peso. Por regla general presentan estos monómeros en agua en condiciones normales [20 °C, 1 atm = 101,3 kPa (absoluto)] únicamente una solubilidad de moderada a baja.

Los monómeros A2, que presentan en las condiciones mencionadas anteriormente una elevada solubilidad en agua, son aquéllos que contienen o bien al menos grupo ureido o N-heterocíclico y/o sus derivados de amonio alquilados o protonados en el nitrógeno. A modo de ejemplo se menciona N-vinilpirrolidona, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol o metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)etilo. En el caso normal están contenidos los monómeros A2 solubles en agua mencionados anteriormente únicamente como monómeros modificadores en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente ≤ 5 % en peso y en particular preferentemente ≤ 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros A2. Sin embargo ventajosamente no están contenidos tales monómeros A2 de ningún tipo en el

polímero A en forma polimerizada.

Los monómeros A2, que aumentan habitualmente la resistencia interna de las formaciones de película de una matriz polimérica, presentan normalmente al menos un grupo carbonilo o al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados. Ejemplos de esto son monómeros que presentan dos restos vinilo, monómeros que presentan dos restos vinilideno así como monómeros que presentan dos restos alqueno. Son especialmente ventajosos a este respecto los di-ésteres de alcoholes dihidroxilados con ácidos monocarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados, entre los cuales se prefieren el ácido acrílico y el ácido metacrílico. Ejemplos de monómeros que presentan dos dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados de este tipo son diacrilato y dimetacrilato de alquilenglicol, tal como diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilatos de 1,4-butilenglicol y dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenoisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo. En este contexto también son importantes compuestos tales como diacetonaacrilamida y acrilato o metacrilato de acetilacetoxietilo. Con frecuencia se usan los monómeros A2 reticuladores mencionados anteriormente en cantidades de ≤ 10 % en peso, preferentemente en cantidades de ≤ 5 % en peso y en particular preferentemente en cantidades de ≤ 3 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros A2. Sin embargo con frecuencia no están contenidos tales monómeros A2 de ningún tipo en el polímero A en forma polimerizada.

Ventajosamente está constituido el polímero A en ≥ 80 % en peso y en particular ventajosamente en ≥ 85 % en peso por acrilatos y/o metacrilatos de alquilo C_1 a C_{20} , preferentemente C_1 a C_{10} y en particular C_1 a C_8 en forma polimerizada. Con especial ventaja contiene el polímero A como monómero principal acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo y/o acrilato de 2-propilheptilo en forma polimerizada.

De manera especialmente ventajosa está constituido el polímero A en ≥ 85 % en peso por acrilato de 2-etilhexilo, en $\geq 0,1$ % y ≤ 10 % en peso por acetato de vinilo y en $\geq 0,1$ % y ≤ 5 % en peso por ácido acrílico en forma polimerizada.

De acuerdo con la invención es esencial que el polímero A presente una temperatura de transición vítrea T_g de ≤ -40 °C, ventajosamente de ≤ -50 °C y en particular ventajosamente de ≤ -55 °C. A este respecto quiere decirse con la temperatura de transición vítrea T_g , el valor límite de la temperatura de transición de vítrea, al que ésta aspira de acuerdo con G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, volumen 190, página 1, ecuación 1) con peso molecular creciente. Como temperatura de transición vítrea T_g quiere decirse en el contexto de este documento aquella temperatura de transición vítrea que se determinó según el procedimiento DSC (*differential scanning calorimetry*, calorimetría de barrido diferencial, 20 K/min, medición de punto medio, norma DIN 53765).

Mediante la denominada ecuación de Fox es posible para el experto identificar polímeros A en el intervalo de T_g adecuado y preparar éstos de manera dirigida mediante variación adecuada de tipo y cantidad de los monómeros A1 y A2.

Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica para la temperatura de transición vítrea de polímeros mixtos débilmente reticulados como máximo en buena aproximación:

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

en la que $x^1, x^2, \dots x^n$ significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Se conocen los valores T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros y están expuestos por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, tomo 5, volumen A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros las forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, New York 1966, 2ª edición J.Wiley, New York 1975, y 3ª edición J. Wiley, New York 1989).

La preparación de los polímeros A en sí no es crítica y es familiar en principio para el experto. Ésta se realiza esencialmente mediante polimerización iniciada por radicales de los monómeros A1 y A2. A este respecto puede realizarse la polimerización por radicales de los monómeros A1 y A2 en sustancia (polimerización en sustancia), en un disolvente orgánico (polimerización en solución) o de manera emulsionada en un medio acuoso (polimerización en emulsión o suspensión acuosa). Preferentemente se realiza la preparación del polímero A mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales de los monómeros A1 y A2 en medio acuoso, tal como se divulga ésta por ejemplo en el documento EP-A 1520898, párrafos 36 a 62.

La realización de polimerizaciones en emulsión iniciadas por radicales de monómeros etilénicamente insaturados en un medio acuoso se ha descrito previamente múltiples veces y por tanto el experto la conoce suficientemente [véase para ello Emulsionspolymerisation en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, página 659 y

siguientes (1987); D.C. Blackley, en High Polymer Latices, vol. 1, página 35 y siguientes (1966); H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, capítulo 5, página 246 y siguientes (1972); D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, páginas 135 a 142 (1990); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965); documento DE-A 40 03 422 y Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlín (1969)]. Las reacciones de polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se realizan habitualmente de manera que se distribuye de manera dispersa el monómero etilénicamente insaturado con uso conjunto de coadyuvantes de dispersión, en medio acuoso en forma de gotas de monómero y se polimeriza por medio de un iniciador de polimerización radicalario soluble en agua. De este modo de procedimiento general se diferencia la preparación de los polímeros A únicamente en el uso de los monómeros A1 y A2 específicos mencionados anteriormente.

En la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención pueden usarse los monómeros A1 y A2 individualmente como flujos individuales separados de manera paralela o sucesivamente o ventajosamente de manera conjunta como mezcla de monómeros, en particular en forma de una emulsión de monómeros acuosa.

El desencadenamiento de la reacción de polimerización iniciada por radicales en la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención se realiza por medio de un iniciador de polimerización radicalario (iniciador de radicales) familiar para el experto para la polimerización en emulsión acuosa. A este respecto puede tratarse en principio tanto de peróxidos como también de compuestos azoicos. Lógicamente se tienen en consideración también sistemas de iniciador redox. Como peróxidos pueden usarse en principio peróxidos inorgánicos, tales como peróxido de hidrógeno o peroxodisulfatos, tales como las sales de amonio o de mono o dimetal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, tales como por ejemplo sus sales de amonio o de mono- y di-sodio, mono- y di-potasio o peróxidos orgánicos, tales como hidroperóxidos de alquilo, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, de p-mentilo o de cumilo, así como peróxidos de dialquilo o diarilo, tales como peróxido de di-terc-butilo o de di-cumilo. Como compuesto azoico se usan esencialmente 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y diclorhidrato de 2,2'-azobis(amidinopropilo) (AIBA, corresponde a V-50 de Wako Chemicals). Como agente de oxidación para sistemas de iniciador redox se tienen en consideración esencialmente los peróxidos mencionados anteriormente. Como agentes de reducción correspondientes pueden usarse compuestos de azufre con bajo estado de oxidación, tal como sulfitos alcalinos, por ejemplo sulfito de potasio y/o de sodio, hidrogenosulfitos alcalinos, por ejemplo hidrogenosulfito de potasio y/o de sodio, metabisulfitos alcalinos, por ejemplo metabisulfito de potasio y/o de sodio, formaldehído-sulfoxilatos, por ejemplo formaldehído-sulfoxilato de potasio y/o de sodio, sales alcalinas, especialmente sales de potasio y/o de sodio de ácidos sulfínicos alifáticos e hidrogenosulfuros de metal alcalino, tales como por ejemplo hidrogenosulfuro de potasio y/o de sodio, sales de metales polivalentes, tales como sulfato de hierro-(II), sulfato de amonio y hierro-(II), fosfato de hierro-(II), endioles, tales como ácido dihidroximaleico, benzoína y/o ácido ascórbico así como sacáridos reductores, tales como sorbosa, glucosa, fructosa y/o dihidroxiacetona. Por regla general asciende la cantidad del iniciador de radicales usado, con respecto a la cantidad de monómeros total, del 0,01 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 3 % en peso y en particular preferentemente del 0,2 % al 1,5 % en peso.

La reacción de polimerización se realiza a este respecto en condiciones de temperatura y presión en las que la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales transcurre con velocidad de polimerización suficiente; a este respecto ésta depende en particular del iniciador de radicales usado. Ventajosamente se seleccionan el tipo y la cantidad del iniciador de radicales, la temperatura de polimerización y la presión de polimerización de modo que el iniciador de radicales presenta un tiempo de vida media ≤ 3 horas, en particular ventajosamente ≤ 1 hora y de manera muy especialmente ventajosa ≤ 30 minutos.

De acuerdo con la invención es posible disponer eventualmente una cantidad parcial o la cantidad total de iniciador de radicales en el recipiente de polimerización. Sin embargo es también posible dosificar la cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de iniciador de radicales durante la reacción de polimerización. La cantidad total o la cantidad residual que queda eventualmente de iniciador de radicales puede dosificarse al recipiente de polimerización a este respecto de manera discontinua en una o varias porciones o de manera continua con flujos de cantidad constantes o variables. En particular ventajosamente se realiza la dosificación del iniciador de radicales durante la reacción de polimerización de manera continua con flujo de cantidad constantes, en particular en forma de una solución acuosa del iniciador de radicales.

Dependiendo del iniciador de radicales seleccionado se tiene en consideración como temperatura de reacción para la polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales todo el intervalo de 0 °C a 170 °C. A este respecto se usan por regla general temperaturas de 50 °C a 120 °C, en particular de 60 °C a 110 °C y ventajosamente de 70 °C a 100 °C. La reacción de polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención puede realizarse con una presión inferior, igual o superior a 1 atm (101,3 kPa absolutos), de modo que la temperatura de polimerización pueda sobrepasar 100 °C y pueda ascender a hasta 170 °C. Preferentemente se polimerizan monómeros muy volátiles, tales como por ejemplo etileno, butadieno o cloruro de vinilo con presión elevada. A este respecto puede adoptar la presión 120, 150, 200, 500, 1000, 1500 kPa (absolutos) o valores aún más altos. Si se realizan reacciones de polimerización en vacío parcial se ajustan presiones de 95 kPa, con frecuencia de 90 kPa y frecuentemente 85 kPa (absolutos). Ventajosamente se realiza la polimerización iniciada por radicales de acuerdo con la invención a 1 atm (absoluta) bajo atmósfera de gas inerte, tal como por ejemplo bajo nitrógeno o argón.

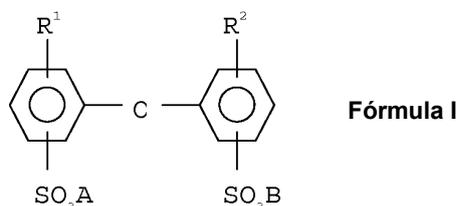
En la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales se usan conjuntamente con frecuencia coadyuvantes de dispersión que mantienen distribuidas de manera dispersa en la fase acuosa tanto las gotas de monómero como también las partículas del polímero A obtenidas mediante la polimerización iniciada por radicales y así garantizan la estabilidad de la dispersión acuosa de polímero generada. Como tales se tienen en consideración tanto los coloides protectores como también emulsionantes usados habitualmente para la realización de polimerizaciones en emulsión acuosa por radicales.

Los coloides protectores adecuados son por ejemplo poli(alcoholes vinílicos), derivados de celulosa o copolímeros que contienen vinilpirrolidona. Una descripción detallada de otros coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 411 a 420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Lógicamente pueden usarse también mezclas de emulsionantes y/o coloides protectores. Ventajosamente se usan sin embargo como coadyuvantes de dispersión exclusivamente emulsionantes, cuyos pesos moleculares relativos a diferencia de los coloides protectores se encuentran habitualmente por debajo de 1000. Éstos pueden ser de naturaleza tanto aniónica, catiónica o no iónica. Lógicamente, en el caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas deben ser compatibles entre sí los componentes individuales, lo que puede comprobarse en caso de duda por medio de algunos ensayos previos. En general son compatibles los emulsionantes aniónicos entre sí y con emulsionantes no iónicos. Lo mismo se aplica también para emulsionantes catiónicos, mientras que los emulsionantes aniónicos y catiónicos no son compatibles entre sí en la mayoría de los casos.

Los emulsionantes usuales son por ejemplo mono-, di- y tri-alkilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: de 3 a 50; resto alquilo: C₈ a C₃₆) así como sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de semiésteres de ácido sulfúrico de alcanos etoxilados (grado de OE: de 3 a 30, resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de alquifenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₁₂), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈). Otros emulsionantes adecuados se encuentran en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, páginas 192 a 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.

Como sustancias tensioactivas han resultado además compuestos de fórmula general (I)



en la que R¹ y R² significan alquilo C₄ a C₂₄ y uno de los restos R¹ o R² también puede representar hidrógeno, y A y B pueden ser iones de metal alcalino y/o iones amonio. En la fórmula general I significan R¹ y R² preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C, en particular con 6, 12 y 16 átomos de C o átomos de H, no siendo R¹ y R² los dos al mismo tiempo átomos de H. A y B son preferentemente iones sodio, potasio o amonio, prefiriéndose especialmente iones sodio. Son especialmente ventajosos compuestos I, en los que A y B son iones sodio, R¹ es un resto alquilo ramificado con 12 átomos de C y R² es un átomo de H o R¹. Con frecuencia se usan mezclas técnicas que presentan una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, por ejemplo Dowfax[®] 2A1 (marca de Dow Chemical Company). Los compuestos I se conocen generalmente, por ejemplo por el documento US-A 4 269 749, y pueden obtenerse en el comercio.

Preferentemente se usan para la preparación del polímero A exclusivamente emulsionantes no iónicos y/o aniónicos.

Por regla general asciende la cantidad de coadyuvantes de dispersión usados, en particular emulsionantes, a del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente a del 1 % al 5 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad de monómeros total.

Por regla general se realiza la preparación del polímero A usado de acuerdo con la invención ventajosamente de manera que en un recipiente de polimerización a de 20 °C a 25 °C (temperatura ambiente) y presión atmosférica bajo atmósfera de gas inerte se disponen al menos una cantidad parcial del agua desionizada usada, eventualmente una cantidad parcial del iniciador de radicales, del coadyuvantes de dispersión y de los monómeros A1 y A2, a continuación de esto se calienta la mezcla del recipiente con agitación hasta la temperatura de polimerización adecuada y después se dosifican la cantidad residual que queda eventualmente o la cantidad total del iniciador de radicales, del coadyuvante de dispersión y de los monómeros A1 y A2 a la mezcla de polimerización acuosa en condiciones de polimerización.

Las dispersiones acuosas de polímero obtenidas presentan habitualmente contenidos en sólido polimérico de polímero A de ≥ 10 % y ≤ 70 % en peso, con frecuencia ≥ 20 % y ≤ 65 % en peso y frecuentemente ≥ 40 % y ≤ 60 % en peso, en cada caso con respecto a la dispersión acuosa del polímero. El diámetro de partícula promediado en

número determinado por dispersión de luz cuasielástica (norma ISO 13321) de los polímeros en emulsión A (*cumulant z-average*, promedio z acumulante) se encuentra por regla general entre 10 y 2000 nm, ventajosamente entre 20 y 1000 nm y en particular ventajosamente entre 50 y 700 nm o de 80 a 400 nm.

5 Lógicamente pueden usarse en la preparación del polímero A mediante polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales también otros coadyuvantes opcionales familiares para el experto, tales como por ejemplo los denominados agentes espesantes, agentes desespumantes, agentes de neutralización, sustancias tampón, conservantes, compuestos de transferencia de cadena de radicales y/o cargas inorgánicas.

10 Además del polímero A contiene la formulación de adhesivo usada en el procedimiento de acuerdo con la invención aún $\geq 0,01$ y ≤ 3 partes en peso, preferentemente $\geq 0,1$ y ≤ 2 partes en peso y en particular preferentemente $\geq 0,5$ y $\leq 1,5$ partes en peso de un compuesto de aminotriazina B, en cada caso con respecto a 100 partes en peso de polímero A.

15 Como compuestos de aminotriazina B se tienen en consideración por ejemplo melamina, benzoguanamina, acetoguanamina y bis-guanaminas tales como adipo-, glutaro- o metilglutarobisguanamina y espiroguanaminas. Se tienen en consideración también compuestos que contienen varios núcleos de aminotriazina, por ejemplo condensados. Los compuestos de aminotriazina están preferentemente metilolados y eterificados al menos parcialmente.

20 Se prefiere melamina metilolada y eterificada al menos parcialmente y correspondientes compuestos, que contienen varios núcleos de melamina, por ejemplo de 2 a 5 melaminas puenteadas a través de los grupos metilol, o sus mezclas. Las aminotriazinas preferentes contienen en promedio de 1 a 3, en particular 1 núcleo de melamina por molécula.

25 Las aminotriazinas están metiloladas en promedio con al menos 1 mol, preferentemente al menos 1,4 mol, de manera especialmente preferente con al menos 1,7 mol de formaldehído por equivalente de grupos amino primarios y estos grupos metilol se eterifican en promedio con al menos 0,5 mol, preferentemente al menos 0,6 mol y de manera especialmente preferente con al menos 0,7 mol de alcoholes primarios por equivalente de grupo metilol. Los alcoholes primarios preferentes para ello son en particular alcanos C_1 - C_4 . Se prefiere especialmente metanol.

Un compuesto de aminotriazina B adecuado es por ejemplo hexametoximetilolmelamina (cada grupo amino de la melamina está metilolado con 2 grupos formaldehído, cada grupo metilol está eterificado con metanol).

Los compuestos de aminotriazina B preferentes tienen una solubilidad en agua de al menos 500 g/litro de agua (21 °C, 1 atm = 101,3 kPa absolutos).

30 Los compuestos de aminotriazina B se usan con frecuencia en forma de sus soluciones acuosas. Los correspondientes productos son familiares para el experto y están disponibles de manera que pueden adquirirse libremente en el mercado por ejemplo con la marca Luwipal[®] 073 o Saduren[®] 163 (productos de la empresa BASF SE).

35 La formulación de adhesivo usada en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener en sustancia el polímero A y el compuesto de aminotriazina B sin disolvente adicional. La formulación de adhesivo puede contener sin embargo también el polímero A y el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución orgánica, el polímero A en forma de una solución orgánica y el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución acuosa o el polímero A en forma de una dispersión acuosa de polímero y el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución acuosa.

40 Si se usan tanto el polímero A como también el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución orgánica o únicamente el polímero A en forma de una solución orgánica, ya que por ejemplo se obtuvo el polímero A mediante una polimerización en solución o ya que el polímero A preparado en sustancia o el compuesto de aminotriazina B se disolvió en un disolvente, entonces pueden usarse como disolvente en principio disolventes orgánicos apróticos o próticos, prefiriéndose en particular disolventes apróticos.

45 Como disolventes orgánicos apróticos se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos que a de 20 °C a 25 °C (temperatura ambiente) no contienen ningún protón ionizable en la molécula o presentan un valor de pKs que es mayor que el del agua. Ejemplos de disolventes de este tipo son hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, o-, m-, p-xileno y mezclas de isómeros así como etilbenceno, hidrocarburos alifáticos lineales o cíclicos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, metilciclohexano, así como mezclas
50 de los hidrocarburos mencionados y fracciones de bencina, que no contienen monómeros polimerizables, hidrocarburos halogenados alifáticos o aromáticos, tales como cloroformo, tetraclorocarbono, hexacloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, clorobenceno así como fluoroclorohidrocarburos C_1 o C_2 líquidos, nitrilos C_2 a C_5 alifáticos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo o valerionitrilo, cetonas C_3 a C_7 alifáticas lineales o cíclicas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, 2- o 3-hexanona, 2-, 3- o 4-heptanona, ciclopentanona,
55 ciclohexanona, éteres alifáticos lineales o cíclicos, tal como diisopropiléter, 1,3- o 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o etilenglicoldimetiléter, carbonatos, tal como carbonato de dietilo así como ésteres de ácidos carboxílicos C_1 a C_5 alifáticos o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes C_1 a C_5 alifáticos, tales como formiato de etilo, formiato de

n-propilo, formiato de isopropilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, formiato de terc-butilo, formiato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de terc-butilo, acetato de amilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de butilo, propionato de isobutilo, propionato de terc-butilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-propilo, butirato de isopropilo, butirato de n-butilo, butirato de isobutilo, butirato de terc-butilo, butirato de amilo, valerato de metilo, valerato de etilo, valerato de n-propilo, valerato de isopropilo, valerato de n-butilo, valerato de isobutilo, valerato de terc-butilo, valerato de amilo, benzoato de metilo o benzoato de etilo así como lactonas, tales como butirilactona, valerilactona o caprolactona.

Si se preparan los polímeros A mediante polimerización en solución, entonces se seleccionan preferentemente sin embargo aquellos disolventes orgánicos apróticos en los que se disuelven bien los iniciadores de radicales usados en cada caso. En particular se usan tales disolventes orgánicos apróticos, en los que además de los iniciadores de radicales se disuelve bien también el polímero A. Ejemplos preferentes de esto son ésteres de ácidos carboxílicos C₁ a C₅ alifáticos o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes C₁ a C₅ alifáticos, tales como formiato de etilo, formiato de n-propilo, formiato de isopropilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, formiato de terc-butilo, formiato de amilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de terc-butilo, acetato de amilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de n-butilo, propionato de isobutilo, propionato de terc-butilo, propionato de amilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-propilo, butirato de isopropilo, éteres alifáticos lineales o cíclicos, tales como diisopropiléter, 1,3- o 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o etilenglicoldimetiléter, acetato de metilglicol, carbonato de dietilo, cetonas C₃ a C₇ alifáticas lineales o cíclicas, tales como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona, 2- o 3-hexanona, 2-, 3- o 4-heptanona, ciclopentanona, o ciclohexanona. Los disolventes especialmente preferentes son los ésteres mencionados de ácidos carboxílicos C₁ a C₅ alifáticos o ácidos carboxílicos aromáticos con alcoholes C₁ a C₅ alifáticos, en particular sin embargo acetato de etilo y butirato de etilo así como cetonas C₄ a C₆, en particular metilacetona. Es ventajoso cuando el disolvente presenta a presión atmosférica (1 atm = 101,3 kPa absolutos) un punto de ebullición ≤ 100 °C, en particular ventajosamente ≤ 80 °C y de manera especialmente ventajosa ≤ 60 °C. Lógicamente puede usarse también una mezcla de varios disolventes.

Con especial ventaja se usa sin embargo el polímero A en forma de una dispersión acuosa de polímero y el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución acuosa, por lo que existe una formulación de adhesivo acuosa que contiene en total ≤ 5 % en peso y ventajosamente ≤ 1 % en peso de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. En una forma de realización preferente, la formulación de adhesivo acuosa usada de acuerdo con la invención no contiene ningún disolvente orgánico.

La preparación de la formulación de adhesivo mediante mezclado de polímero A y compuesto de aminotriazina B no es crítica y puede realizarse en principio en cualquier orden, en particular cuando se usa el polímero A en forma de una dispersión acuosa de polímero y el compuesto de aminotriazina B en forma de una solución acuosa. Preferentemente se añade sin embargo la solución acuosa del compuesto de aminotriazina B a la dispersión acuosa del polímero A. Las mezclas acuosas obtenidas a este respecto pueden usarse de por sí ya como formulaciones de adhesivo acuosas. Es esencial que estas formulaciones de adhesivo acuosas puedan procesarse de manera eficaz durante mucho tiempo. Así asciende por ejemplo el tiempo de trabajo (tiempo durante el cual sigue siendo procesable la formulación de adhesivo acuosa) a 50 °C a más de 3 días y a temperatura ambiente a varios meses.

Si se trata de una formulación de adhesivo acuosa (dispersión acuosa de polímero A y solución acuosa de compuesto de aminotriazina B; cantidad total de disolventes orgánicos ≤ 5 % en peso, preferentemente ≤ 3 % en peso y en particular preferentemente ≤ 1 % en peso, en cada caso con respecto a la formulación de adhesivo acuosa), entonces asciende el contenido de polímero A y compuesto de aminotriazina B en total a ≤ 10 % y ≤ 70 % en peso, preferentemente a ≥ 20 % y ≤ 65 % en peso y en particular preferentemente a ≥ 45 % y ≤ 60 % en peso, en cada caso con respecto a la formulación de adhesivo acuosa.

Si se trata por el contrario de una formulación de adhesivo a base de disolventes orgánicos (por ejemplo polímero A disuelto en disolvente orgánico, compuesto de aminotriazina disuelto en agua o disolventes orgánicos; cantidad de agua total ≤ 5 % en peso, preferentemente ≤ 3 % en peso y en particular preferentemente ≤ 1 % en peso, en cada caso con respecto a la formulación de adhesivo a base de disolventes orgánicos), entonces asciende el contenido de polímero A y compuesto de aminotriazina B en total a ≥ 5 % y ≤ 60 % en peso, preferentemente a ≥ 10 % y ≤ 50 % en peso y en particular preferentemente a ≥ 30 % y ≤ 40 % en peso, en cada caso con respecto a la formulación de adhesivo a base de disolventes orgánicos.

Además de los componentes mencionados anteriormente, polímero A y resina de aminotriazina B, las formulaciones de adhesivo pueden contener opcionalmente aún otros aditivos familiares para el experto, tales como por ejemplo cargas, colorantes, agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes espesantes o agentes de pegajosidad.

En una forma de realización, las formulaciones de adhesivo usados en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen en particular agentes de pegajosidad, es decir se añade al menos una resina que se vuelve pegajosa. Los agentes de pegajosidad se conocen por ejemplo por Adäsive Age, julio 1987, páginas 19 a 23 o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), páginas 588 a 592.

- Los agentes de pegajosidad son por ejemplo resinas naturales, tales como resinas de colofonio y sus derivados que se producen mediante desproporcionamiento o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Éstos pueden encontrarse en su forma salina (con por ejemplo contraiones monovalentes o polivalentes [cationes]) o preferentemente en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para la esterificación pueden ser monohidroxilados o polihidroxilados. Ejemplos son metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol (glicerol) o pentaeritritol.
- Además se usan también resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos a base de compuestos CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno o viniltoluenos.
- Como agentes de pegajosidad se usan cada vez más también poliacrilatos, que presentan un bajo peso molecular. Preferentemente tienen estos poliacrilatos un peso molecular promediado en peso inferior a 30.000 g/mol. Los poliacrilatos están constituidos preferentemente en al menos el 60 %, en particular en al menos el 80 % en peso por acrilatos o metacrilatos de alquilo C₁-C₈.
- Los agentes de pegajosidad preferentes son resinas de colofonio naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonio están constituidas en parte predominante por ácido abiético o derivados de ácido abiético.
- La cantidad total de agente de pegajosidad en la formulación de adhesivo asciende a ≤ 100 % en peso, con frecuencia a del 5 % al 80 % en peso y frecuentemente a del 10 % al 50 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total del polímero A (sólido/sólido).
- Dependiendo del fin de uso, las formulaciones de adhesivo no contienen con frecuencia sin embargo agentes de pegajosidad de ningún tipo, en particular con la existencia de formulaciones de adhesivo acuosas, sino que además del polímero A y la resina de aminotriazina B contienen únicamente aún un agente humectante familiar para el experto, en particular a base de succinato.
- Como sustrato 1 se tienen en consideración por ejemplo papel pintado o encolado, impreso o no impreso así como la correspondiente cartulina o cartón. Como sustrato 1 se usa sin embargo preferentemente papel pintado o encolado e impreso, en particular en forma de etiquetas de identificación y/o etiquetas de precio. Se prefiere especialmente papel con un peso por unidad de superficie de ≥ 50 y ≤ 200 g/m² y en particular preferentemente ≥ 70 y ≤ 100 g/m².
- A este respecto es familiar para el experto que se usen plastificantes exclusivamente para el ablandamiento de plásticos.
- Según esto, los plásticos usados en el contexto de esta invención como sustrato 1, en particular plásticos termoplásticos o duroplásticos, tales como por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster, poliamidas o poli(cloruro de vinilo) no deben contener compuestos que ablanden estos plásticos de ningún modo (plastificantes). Estos plastificantes específicos son familiares para el experto. Se trata según esto en particular de ftalato de dietilhexilo, ftalato de dioctilo y/o alquilsulfonatos del fenol.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica la formulación de adhesivo sobre al menos una superficie del sustrato 1 libre de plastificantes de una manera familiar para el experto, por ejemplo mediante pulverización, inmersión, cubrición y/o racleado. A este respecto se mide la cantidad de adhesivo de modo que ésta ascienda a de 1 a 100 g, preferentemente de 5 a 50 g y en particular preferentemente de 10 a 30 g, en cada caso con respecto a la suma de las cantidades totales de polímero A y compuesto de aminotriazina B, por metro cuadrado de sustrato 1. Ventajosamente se reviste únicamente una superficie del sustrato 1 con la formulación de adhesivo.
- A continuación de la aplicación de la formulación de adhesivo sobre al menos una superficie del sustrato 1 puede conectarse posteriormente, en particular cuando la formulación de adhesivo contiene agua y/o disolvente orgánico, eventualmente una etapa de secado, en la que se separa el disolvente de la formulación de adhesivo de manera familiar para el experto, por ejemplo en vacío parcial y/o temperatura elevada.
- Los artículos autoadhesivos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados ventajosamente para pegar sustratos 2.
- Como sustratos 2 se tienen en consideración en principio todos los objetos de materiales naturales o sintéticos con superficies lisas o rugosas, tales como objetos de plásticos, por ejemplo polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster, poliamidas o poli(cloruro de vinilo), metales, por ejemplo aluminio, aleaciones metálicas y aceros, por ejemplo hojalata y metales no ferrosos, no metales, por ejemplo vidrio, vidrio revestido de plástico, porcelana o cerámica, materiales que contienen celulosa, por ejemplo papel pintado o encolado, impreso o no impreso así como la correspondiente cartulina o cartón, prefiriéndose como sustrato 2 sin embargo objetos de plásticos, metales, vidrio, vidrio revestido con plástico, porcelana o cerámica y en particular vidrio, vidrio revestido con plástico, porcelana o cerámica.

A este respecto, la adhesión del artículo autoadhesivo obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención con un sustrato 2 se realiza de manera que se lleva a contacto la superficie del artículo autoadhesivo revestida con la formulación de adhesivo con la superficie de un sustrato 2 y el material compuesto obtenido de sustrato 1, capa de adhesivo y sustrato 2 se somete eventualmente a una etapa de secado.

5 En el caso del sustrato 2 se trata en caso del etiquetado de identificación en particular de objetos que pueden usarse de nuevo, tales como recipientes, por ejemplo botellas de bebidas de vidrio, vidrio revestido con plástico o plástico, en particular poli(tereftalato de etilenglicol) PET, tal como en particular botellas de vino, de agua, de refrescos o de cerveza, que tras su vaciado/uso se someten a una etapa de limpieza y entonces se usan de nuevo y en el caso del etiquetado de precio se trata de objetos de venta de plástico, metal, vidrio, vidrio revestido con plástico, porcelana o cerámica.

10 Con especial ventaja se trata de acuerdo con la invención en el caso del sustrato 1 de etiquetas de papel y en el caso del sustrato 2 de recipientes, en particular botellas de bebidas o de objetos de venta. Si la formulación de adhesivo sobre la etiqueta de papel contiene aún agua y/o disolvente orgánico, entonces tras la adhesión de la etiqueta de papel con el correspondiente sustrato 2 se realiza por regla general aún una etapa de secado. Si la formulación de adhesivo contiene exclusivamente agua, entonces es suficiente dejar secar por regla general la formulación de adhesivo de los sustratos 2 etiquetados en las condiciones de entorno dadas (almacén). Lógicamente puede realizarse el secado también en el flujo de aire caliente. Si la formulación de adhesivo contiene disolvente orgánico, entonces se realiza el secado con reciclaje o eliminación segura del disolvente orgánico. Los correspondientes procedimientos son familiares para el experto.

20 Es importante para el procedimiento de acuerdo con la invención además que los sustratos 1 revestidos con la formulación de adhesivo, en particular etiquetas de papel, puedan aplicarse también de manera segura sobre sustratos 2, que presentan una temperatura de superficie de $\leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, con frecuencia de $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y frecuentemente de $\leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que por tanto pueden empañarse con la humedad del aire. El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado por tanto en particular para el etiquetado industrial de botellas de bebidas.

25 Para el etiquetado industrial de botellas de bebidas se usan ventajosamente aquellas formulaciones de adhesivo acuosas que contienen como componentes activos además del polímero A y el compuesto de aminotriazina B únicamente aún un agente humectante familiar para el experto, en particular la sal de sodio del sulfosuccinato de 2-etilhexilo, en una cantidad del 0,1 % al 3 % en peso, con respecto al polímero A. La formulación de adhesivo acuosa para el etiquetado industrial de botellas de bebidas se ajusta con respecto a su contenido en sólido de modo que ésta presente a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ una viscosidad Brookfield en el intervalo de 50 a 2000 mPas, ventajosamente de 80 a 500 mPas, determinada según la norma ISO 2555.

30 Los objetos etiquetados de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, en particular botellas de bebidas etiquetadas con papel, puede almacenarse en agua neutra, en particular agua potable neutra (es decir con un valor de $\text{pH} \geq 6$, preferentemente $\geq 6,5$ y ≤ 7 , medido con un pH-metro calibrado habitual en el comercio a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) a una temperatura $\leq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, con frecuencia $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y frecuentemente $\leq 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante varias horas o días sin que se desprenda la etiqueta.

35 Es importante para materiales compuestos de acuerdo con la invención de un sustrato 1, una capa de adhesivo y un sustrato 2, en particular cuando en el caso del sustrato 1 se trata de papel, que éstos cumplan también los requerimientos de una resistencia en agua de mar de acuerdo con patrón británico BS 5609, "Section Marine Exposure".

40 De acuerdo con la invención ventajosamente pueden separarse de nuevo materiales compuestos de un sustrato 1, una capa de adhesivo y un sustrato 2, en particular cuando en el caso del sustrato 1 se trata de papel, cuando el material compuesto se trata a una temperatura $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un medio acuoso, que presenta un valor de $\text{pH} \geq 7,5$, ventajosamente un valor de $\text{pH} \geq 8$ y ≤ 14 y en particular ventajosamente un valor de $\text{pH} \geq 8,5$ y ≤ 10 (medido a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ventajosamente se realiza la separación del material compuesto en un intervalo de temperatura de ≥ 60 y $\leq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en particular ventajosamente en el intervalo de ≥ 65 y $\leq 75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

45 El ajuste del valor de pH del medio acuoso es familiar para el experto y se realiza en particular mediante adición de compuestos básicos, tales como hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de calcio o compuestos de amina, por ejemplo compuestos de alcanolamina, tales como etanolamina, dietanolamina o trietanolamina. A este respecto se realiza la medición del valor de pH por medio de un pH-metro calibrado habitual en el comercio a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

50 Es importante que el medio de separación acuoso pueda contener además del compuesto básico para el ajuste del valor de pH aún aditivos habituales familiares para el experto, tales como por ejemplo agentes atenuadores de formación de espuma, compuestos tensioactivos o biocidas.

55 La separación del material compuesto de un sustrato 1, una capa de adhesivo y un sustrato 2, en particular cuando en el caso del sustrato 1 se trata de papel, se realiza rápidamente en las condiciones mencionadas anteriormente, por regla general en el intervalo de 15 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 minutos y en particular preferentemente en el intervalo de 1 minuto, por lo que la separación puede realizarse preferentemente también en

condiciones de limpieza industriales.

5 Por tanto si se trata en el caso de los materiales compuestos por ejemplo de etiquetas de papel pegadas en botellas de bebidas de vidrio, vidrio revestido con plástico, o plástico o de objetos de venta de plásticos, metales, vidrio, vidrio revestido con plástico, porcelana o cerámica, entonces pueden separarse las etiquetas de papel según el procedimiento de acuerdo con la invención ventajosamente de nuevo de manera libre de residuos de las botellas de bebidas u objetos de venta.

La invención se explicará por medio del siguiente ejemplo no limitativo.

Ejemplo:

10 Como adhesivo se usó una dispersión de polímero acuosa al 67 % en peso a base de acrilato de 2-etilhexilo y ácido acrílico, con una temperatura de transición vítrea del polímero de - 56 °C (Acronal® V 115 de BASF SE). A 100 partes en peso de esta dispersión de polímero acuosa se añadió mediante mezclado 1 parte en peso de una solución acuosa al 70 % en peso de un compuesto de aminotriazina eterificado con metanol a base de melamina y formaldehído (Saduren® 163 de BASF SE) y se diluyó la mezcla homogénea obtenida con agua desionizada hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % en peso. La mezcla de adhesivo diluida obtenida se designa como adhesivo A.

Como adhesivo de comparación (adhesivo V1) se diluyó la dispersión de polímero acuosa Acronal® V 115 (sin Saduren® 163) con agua desionizada hasta obtener un contenido en sólidos del 50 % en peso.

Como adhesivo de comparación adicional (adhesivo V2) se usó Colfix® Kaltleim K40/K2, una cola fría habitual en el comercio de la empresa Kic Kronen internationale Cooperationsgesellschaft mbH.

20 Los adhesivos A y V1 se aplicaron sobre un papel de silicona DIN A 4 y con una raqueta con barra se ajustó un peso de aplicación en húmedo de 40 g/m².

25 El papel de silicona así revestido se secó durante 3 minutos a 90 °C y después a temperatura ambiente se laminó sobre un papel de etiquetas DIN A 4 habitual en el comercio para el etiquetado de botellas (Papiers Adicar WS AM Matt, de Cham Paper Group). A este respecto se presionó el papel de silicona revestido con adhesivo sensible a la presión con un rodillo de 1 kg de peso dos veces bidimensionalmente. Los laminados de papel obtenidos se almacenaron a continuación durante 24 horas en una cámara climatizada a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa. A continuación de esto se cortaron de los laminados de papel obtenidos a temperatura ambiente tiras de 10 x 5 cm de tamaño, de estas tiras se retiró el papel de silicona y las etiquetas de papel revestidas obtenidas se pegaron sobre una placa de vidrio de 20 x 10 cm de tamaño, libre de grasas y se presionó con un rodillo de 1 kg de peso dos veces bidimensionalmente. Los materiales compuestos de papel/adhesivo/vidrio obtenidos a este respecto se almacenaron a continuación igualmente durante 24 horas en una cámara climatizada a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa.

35 En otro ensayo se revistió una placa de vidrio libre de grasas, tal como se ha descrito anteriormente, en una superficie de 10 x 5 cm con el adhesivo V2 habitual en el comercio, ascendiendo la cantidad de aplicación a 20 g/m². Sobre esta superficie adhesiva se aplicaron entonces tiras de papel de 10 x 5 cm de tamaño del papel de etiqueta libre de adhesivo mencionado anteriormente (Papiers Adicar WSAM Matt, de Cham Paper Group) y éste se presionó con un rodillo de 1 kg de peso dos veces bidimensionalmente. El material compuesto de papel/adhesivo/vidrio obtenido a este respecto se almacenó a continuación igualmente durante 24 horas en una cámara climatizada a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa.

40 Con los materiales compuestos de papel/adhesivo/vidrio obtenidos se realizaron los siguientes estudios de aplicación técnica.

45 Los materiales compuestos de papel/adhesivo/vidrio obtenidos se sumergieron de manera perpendicular y completamente en un líquido de lavado agitado y se midió el tiempo dentro del cual se desprenden las etiquetas de papel de las superficies de vidrio. A este respecto se evaluó un ensayo tanto mejor, cuanto más rápido y cuanto más libre de residuos se realizaba la separación de la placa de vidrio.

Como líquidos de lavado se usaron tanto una solución acuosa al 1,5 % de hidróxido de sodio con una temperatura de 70 °C (líquido de lavado 1) como también agua potable con una temperatura de 2 °C (líquido de lavado 2).

50 Se realizaron series de ensayo de en cada caso 5 materiales compuestos de papel/adhesivo/vidrio por adhesivo y por líquido de lavado. Los resultados enumerados a este respecto en la siguiente tabla representan los valores medios de los ensayos realizados en la serie de ensayo respectiva, interrumpiéndose los ensayos con líquido de lavado 2 tras 24 horas.

ES 2 581 233 T3

Adhesivo	Líquido de lavado 1		Líquido de lavado 2	
	Tiempo de separación	Separación	Tiempo de separación	Separación
A	22 segundos	libre de residuos	> 24 horas	-
V1	312 segundos	restos de adhesivo	> 24 horas	-
V2	24 segundos	libre de residuos	118 minutos	libre de residuos

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de un material compuesto de sustrato 1 y sustrato 2, **caracterizado porque** el material compuesto se trata con un medio acuoso que presenta una temperatura ≥ 50 °C y un valor de pH $\geq 7,5$, en el que el material compuesto puede obtenerse mediante un procedimiento para la adhesión de un artículo autoadhesivo, en el que se lleva a contacto la superficie del artículo autoadhesivo revestida con la formulación de adhesivo con la superficie de un sustrato 2 y en el que el artículo autoadhesivo puede obtenerse mediante un procedimiento que está **caracterizado porque** se reviste al menos una superficie de un sustrato 1 libre de plastificantes con una formulación de adhesivo que contiene
- 5
- A) un polímero A que puede obtenerse mediante polimerización por radicales con una temperatura de transición vítrea ≤ -40 °C (medida por medio de calorimetría de barrido diferencial, medición de punto medio, 20 K/min de acuerdo con la norma DIN 53765) que contiene en
- 10
- del 0,1 % al 15 % en peso al menos un ácido mono o dicarboxílico C_3 a C_6 etilénicamente insaturado, su amida y/o un monómero etilénicamente insaturado, que contiene al menos un grupo hidroxilo o amino (monómero A1) y en
- 15
- del 85 % al 99,9 % en peso al menos otro monómero etilénicamente insaturado (monómero A2) que puede copolimerizarse por radicales con el al menos un monómero A1
- en forma polimerizada, añadiéndose las cantidades de los monómeros A1 y A2 hasta obtener el 100 % en peso y B) $\geq 0,01$ y ≤ 3 partes en peso de un compuesto de aminotriazina B, con respecto a 100 partes en peso de polímero A,
- 20
- y en el que como sustrato 1 se usa papel.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero A está constituido en ≥ 80 % en peso por acrilatos y/o metacrilatos de alquilo C_1 a C_{20} en forma polimerizada.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el polímero A está constituido en ≥ 85 % en peso por acrilato de 2-etilhexilo, en $\geq 0,1$ % y ≤ 10 % en peso por acetato de vinilo y en $\geq 0,1$ % y ≤ 5 % en peso por ácido acrílico en forma polimerizada.
- 25
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el polímero A presenta una temperatura de transición vítrea ≤ -50 °C (medida por medio de calorimetría de barrido diferencial, medición de punto medio, 20 K/min de acuerdo con la norma DIN 53765).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como compuesto de aminotriazina B se usa resina de melamina.
- 30
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los grupos amino del compuesto de aminotriazina B están metilolados en promedio con al menos 1 mol de formaldehído.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la cantidad de adhesivo asciende a de 10 a 30 g, con respecto a la suma de las cantidades totales de polímero A y compuesto de aminotriazina B, por metro cuadrado de sustrato 1.
- 35
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como sustrato 2 se usa un objeto de plástico, vidrio, vidrio revestido con plástico, metal, porcelana o cerámica.