

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 159**

51 Int. Cl.:

C09J 11/02 (2006.01)

C09J 133/02 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

D21H 19/10 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2007 E 07122346 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 1935956**

54 Título: **Uso de masas adhesivas sensibles a la presión que pueden repulparse para la adhesión sobre papel que contiene iones calcio(II)**

30 Prioridad:

20.12.2006 DE 102006060980

04.09.2007 DE 102007041734

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

23.06.2017

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**ELLRINGMANN, DR. KAI;
WULF, DR. STEFAN y
PREUSS, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 619 159 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

5 5 Uso de masas adhesivas sensibles a la presión que pueden repulparse para la adhesión sobre papel que contiene iones calcio(II)

10 La invención se refiere al uso de acuerdo con la reivindicación 1 de masas adhesivas que pueden repulparse en particular para la adhesión sobre materiales que contienen carga.

15 Un procedimiento establecido para proporcionar masas adhesivas que pueden repulparse consiste en la preparación de polímeros de ácido (met)acrílico o copolímeros de acrilato que comprenden ácido acrílico y al menos un comonomero de acrilato y/o metacrilato, tal como por ejemplo acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, metacrilatos de 2-etoxaliloxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de hexaetilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de butilo, acrilato de isooctilo o similares. Eventualmente puede contener el polímero también aún otros comonomeros que pueden copolimerizarse por radicales tales como vinilcaprolactama, acetato de vinilo o similares.

20 Este polímero base puede y se mezcla normalmente con resinas y/o plastificantes para poder ajustar de manera apropiada las propiedades técnicas adhesivas de la masa adhesiva (sensible a la presión) resultante. Los componentes añadidos son idealmente solubles en agua o dispersables en agua, estos pueden ser tanto de naturaleza de bajo peso molecular como también de naturaleza de alto peso molecular.

25 El perfil reológico de la masa adhesiva se ajusta mediante reticulación dirigida del polímero base. Según esto se usan tanto reactivos de reticulación de acción covalente (isocianatos, epóxidos, hidrazinas, aminas) como también de acción iónica [aluminio-(III), talio-(IV), cerio-(IV)].

30 Las masas adhesivas (sensibles a la presión) que pueden repulparse preparadas de esta manera, que tienen su aplicación principal en productos para la industria de generación y procesamiento de papel, muestran en contacto con papeles que contienen carga sin embargo con frecuencia una clara irrupción de sus propiedades técnicas adhesivas, que puede ir hacia la pérdida completa de la fuerza adhesiva y la adhesividad (pegajosidad).

35 Los sustratos que contienen carga, en particular papel pueden emitir mediante procesos de envejecimiento o influencias externas iones metálicos polivalentes. En particular resulta un problema mediante los iones calcio existentes con frecuencia en el papel o en sustancias con las que se ha tratado el papel, dado que el calcio es una carga habitual en la industria del papel y usada cada vez más y agente de formulación en materiales de revestimiento.

40 La pérdida de propiedades de la masa adhesiva (sensible a la presión) puede deberse en particular a una migración de los iones metálicos a la masa adhesiva. Los copolímeros que contienen carboxilo y/o que contienen ácido reticulados de manera dirigida pueden reticularse posteriormente de manera no controlada de este modo más allá de la medida deseada. Esta reticulación posterior conduce a una influencia desventajosa del perfil reológico de manera que se origina un aumento masivo de la cohesión y acompañando a esto una reducción de la adhesividad, en el caso menos favorable hasta la pérdida completa de la fuerza de adhesión y pegajosidad.

45 En particular para la aplicación en la industria de procesamiento de papel, por ejemplo en relación con el cambio de rollos en voladizo, se les exige a las bandas adhesivas que van a usarse por tanto un estricto perfil de requerimientos. En el procesamiento de material de banda plana, en particular de papel, es el cambio de rollos en voladizo un procedimiento habitual para sustituir un rollo viejo, casi desenrollado por un rollo nuevo, sin que deban detenerse para ello las máquinas de marcha rápida. En caso de cambios de rollos en voladizo de este tipo se usan con frecuencia bandas adhesivas sensibles a la presión para unir el final de la banda vieja con el inicio de la nueva banda. Así deben presentar estas bandas adhesivas (durante toda la duración de aplicación) una alta pegajosidad, una buena cohesión así como buena capacidad de repulpado [capacidad de introducción en la pulpa, o sea el papel o la pulpa de fibras disuelta o bien suspendida en agua, en el reprocesamiento de papel (usado); no obligatoriamente equivalente a "solubilidad en agua"].

50 El documento DE 198 14 087 A divulga adhesivos por contacto acuosos, estabilizados para aplicaciones terapéuticas así como el uso de fosfatos como aditivos para adhesivos de este tipo. El documento US 2002/030287 A divulga un adhesivo conductor que se basa en una resina epoxídica, que comprende además un ligando multidentado (tal como por ejemplo EDTA) o un polifosfato. El documento WO 00/32688 A divulga una composición de adhesivo reactivo a base de acrilatos con un espacio de tiempo de aplicación mejorado, que contiene una sal de EDTA. El uso de agentes formadores de quelato en composiciones de adhesivo sensible a la presión a base de (met)acrilato lo conoce el experto también por el documento WO 2006/132488 A. En ninguno de los documentos mencionados anteriormente se reivindica sin embargo la adhesión sobre papel o el problema de papeles que contienen iones calcio.

60 El documento EP 1 685 855 A enseña el uso de una masa adhesiva sensible a la presión a base de una resina acrílica que contiene fosfatos para un desodorante; dentro de este documento se describe también la aplicación de masas adhesivas de este tipo sobre papel. Sin embargo, el documento no es adecuado para proporcionar

indicaciones de la solución del problema de iones calcio en papeles para masas adhesivas aplicadas sobre éstos, dado que un problema de este tipo no se reivindica en el documento.

5 El objetivo de la invención es ofrecer el uso de una masa adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, que presente una elevada estabilidad en cuanto a sus propiedades técnicas adhesivas y/o reológicas en adhesiones sobre materiales que contienen carga.

10 Pudo solucionarse el objetivo sorprendentemente mediante la adición de aditivos adecuados a en particular masas adhesivas que contienen ácido, preferentemente masas adhesivas sensibles a la adhesión. Habitualmente pudieron usarse masas adhesivas (sensibles a la presión), cuya composición base (o sea sin los aditivos) era en sí conocida.

15 De manera correspondiente a esto se refiere la invención al uso de una masa adhesiva sensible a la presión según una formulación en sí conocida para la adhesión sobre papel que contiene iones calcio(II). La masa adhesiva sensible a la presión contiene aditivos que están capacitados para unir iones metálicos en el sentido de interacciones químicas y/o físicas, seleccionándose los aditivos del grupo que comprende fosfatos, polifosfatos y fosfonatos.

20 Los aditivos añadidos de acuerdo con la invención son aquellos que están capacitados para unir y por consiguiente capturar iones metálicos, en particular iones de metal alcalinotérreo, muy especialmente iones calcio(II). Unir en el sentido de este documento comprende interacciones químicas, interacciones electroquímicas e interacciones físicas (por ejemplo interacciones electroestáticas) entre los aditivos y los iones mencionados anteriormente, y concretamente en particular aquellas interacciones, en las que la reacción hacia atrás (la "separación de nuevo" de la unión) está termodinámicamente impedida.

25 Los aditivos añadidos se seleccionan de manera especialmente preferente del grupo de los compuestos químicos que forman con iones metálicos, en particular con iones de metal alcalinotérreo, muy especialmente con iones calcio-(II) sales difícilmente solubles, del grupo de los compuestos químicos que complejan los iones mencionados anteriormente y/o del grupo de los compuestos químicos y sustancias que capturan física y/o químicamente, en particular que incluyen espacialmente los iones mencionados anteriormente.

30 Han resultado especialmente adecuados de acuerdo con la invención aquellos aditivos que se usan en particular en la industria de agentes de lavado para controlar la dureza del agua, en particular por tanto aditivos que reducen la dureza del agua, especialmente aquellos aditivos que están capacitados para unir iones metálicos, en particular iones de metal alcalinotérreos, como sales difícilmente solubles. En particular para el uso de la masa adhesiva para la adhesión sobre papeles que presentan habitualmente un contenido más o menos alto en iones calcio(2+) son ventajosos aquellos aditivos que son adecuados justamente para "desactivar" estos iones Ca^{2+} .

35 Los aditivos muy adecuados de acuerdo con la invención para las masas adhesivas son aquellas sustancias que se usan habitualmente (en particular en el procesamiento de agua) como agentes de precipitación para iones metálicos, en particular iones de metal alcalinotérreo, tal como iones calcio-(II) o magnesio-(II). Como aditivos de este tipo se seleccionan fosfatos, polifosfatos y/o fosfonatos.

40 Los aditivos excelentes a modo de ejemplo de este grupo son fosfato de trisodio, aún mejor fosfato de amonio (en particular dihidrogenofosfato de amonio y/o hidrogenofosfato de diamonio), además también polifosfato de sodio.

45 Además puede ser muy ventajoso usar mezclas de dos o más aditivos o mezclas de uno o más aditivos con otras sustancias, tal como por ejemplo una mezcla de polifosfato de sodio y fosfonato de alquilo.

50 Los aditivos de acuerdo con la invención se añaden a la masa adhesiva preferentemente en una cantidad hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del 2 % al 5 % en peso. Los aditivos se añaden a la masa adhesiva preferentemente en una forma en la que los centros activos de iones metálicos (en particular activos de iones alcalinotérreos) se encuentran en forma "activa", es decir en una forma en la que éstos están capacitados para unir los correspondientes iones y no en una forma ya saturada total o parcialmente por estos iones.

55 Como masas adhesivas se usaron en particular masa adhesivas (sensibles a la presión) que contienen ácido vinilcarboxílico, especialmente que contienen ácido acrílico y/o que contienen ácido metacrílico (los ácidos vinilcarboxílicos se encuentran en la masa adhesiva sensible a la presión en particular como comonomeros introducidos de manera polimerizada; sin embargo pueden encontrarse también - en particular como restos de comonomero - en forma libre). La proporción de ácido vinilcarboxílico (en particular proporción de ácido acrílico) en la masa adhesiva sensible a la presión puede ascender en particular a más del 20 % en peso, incluso a más del 50 % en peso. Incluso para masas adhesivas cuya proporción de ácido vinilcarboxílico (en particular proporción de ácido acrílico) se encontraba en más del 70 % y también el 80 % en peso, ha resultado muy ventajosa la adición de acuerdo con la invención.

65 Las masas adhesivas sensibles a la presión usadas de acuerdo con la invención pueden usarse como capas para bandas adhesivas sensibles a la presión. Tales bandas adhesivas pueden estar configuradas de manera adhesiva

tanto por un lado como también por los dos lados. En el caso de las bandas adhesivas se trata en particular de aquellas que pueden repulparse según el procedimiento de medición TAPPI UM 213 (TAPPI Useful Methods 213, TAPPI 1991, ISBN 0898522064).

5 Es además objeto de la invención el uso de las bandas adhesivas, tal como se han descrito anteriormente, para la adhesión de papeles que contienen iones calcio-(II) y/o de papeles que presentan los iones mencionados anteriormente en el revestimiento previo (imprimación).

10 Las bandas adhesivas sensibles a la presión que comprenden capas de la masa adhesiva sensible a la presión usada de acuerdo con la invención pueden usarse de manera excelente en la industria del papel en el contexto del cambio de rollos en voladizo, para unir entre sí las bandas de papel terminadas y nuevas, de manera especialmente favorable también en los casos en los que aparezcan los problemas expuestos en el contexto de este documento con iones de metal alcalinotérreo, en particular con iones calcio-(II).

15 De manera sorprendente se ha mostrado que mediante la adición no se empeoran las propiedades adhesivas de las masas adhesivas, en particular de las masas adhesivas sensibles a la presión. Por el contrario, el experto habría esperado que la captura de los iones metálicos que migran a la masa adhesiva que van a adherirse (por ejemplo de los iones Ca^{2+} que migran desde un papel) se realizara en la capa del lado de superficie límite de la masa adhesiva y se “desactivara” de manera cuasi técnicamente adhesiva la masa adhesiva mediante los iones capturados que se
20 acumulan en la superficie límite, por ejemplo en forma de los compuestos difícilmente solubles formados. Esto no pudo detectarse sin embargo contra lo esperado, por el contrario la masa adhesiva mantenía sus propiedades ventajosas.

25 Con la masa adhesiva de acuerdo con la invención ha dado buen resultado fabricar bandas adhesivas que pueden repulparse, con la que pueden adherirse también papeles que contienen en el revestimiento de cubierta como parte constituyente inorgánica carbonato de calcio, en particular incluso cuando éste es la parte constituyente inorgánica exclusiva o se encuentra en el revestimiento de cubierta en proporciones muy altas. La adhesión de un papel de este tipo sigue siendo estable durante espacios de tiempo largos, lo que no dio buen resultado anteriormente con las masas adhesivas según el estado de la técnica. Pudo determinarse que la adición de las masas adhesivas estabiliza el perfil de propiedades original durante un espacio de tiempo de aplicación más largo a alto nivel.
30

Ensayos

35 En ensayos de laboratorio pudo mostrarse que la adición de masas adhesivas sensibles a la presión en sí conocidas, en particular masas adhesivas sensibles a la presión con alto contenido en ácido acrílico (es decir con una alta proporción de ácido acrílico en la composición de comonomero para la polimerización de la masa adhesiva; en este caso sometida a estudio en masas adhesivas sensibles a la presión con proporciones de ácido acrílico del 50 % en peso y más) en un intervalo de hasta el 10 % en peso de hidrogenofosfato de diamonio no tenía ninguna influencia significativa sobre las fuerzas adhesivas, experimentalmente detectadas por las fuerzas adhesivas sobre
40 acero y sobre un papel de etiquetas. La adhesividad aumenta solo en el intervalo de adición superior del intervalo de mezcla mencionado anteriormente. Ha resultado óptimo una adición en una cantidad del 2 % al 5 % en peso, en particular en el intervalo del 3 ± 1 % en peso. La proporción elástica (en %) en la medición del desplazamiento de microcizallamiento, que representa una medida para la densidad de red, sigue estando en un buen valor. Este ensayo sirve para la comprobación de la resistencia al cizallamiento de bandas adhesivas bajo una carga de
45 temperatura de 40 °C.

50 En mediciones a largo plazo de masas adhesivas sin adiciones y mezcladas con una proporción en peso del 3 % con hidrogenofosfato de diamonio se sometió a estudio el efecto de la estabilización frente al envejecimiento. Para ello se aplicaron en cada caso muestras de las masas adhesivas mencionadas sobre papeles que en el revestimiento presentaban proporciones de carbonato de calcio del 5, 10, 15, 50 y 100 % en peso. Cuanto más alta era la proporción de iones calcio, más rápidamente discurría el envejecimiento de las masas adhesivas en cuanto a sus propiedades técnicas adhesivas (adhesividad, fuerzas adhesivas sobre acero y papel de etiquetas, determinación del desplazamiento de microcizallamiento, tiempos de permanencia de cizallamiento). Tras la adición con el 3 % en peso de hidrogenofosfato de diamonio se mejoró claramente el comportamiento de envejecimiento en
55 papeles con alto contenido en calcio. En las mediciones con proporciones de calcio del 5 % y el 10 % en peso en el revestimiento de papel pudo determinarse durante una duración de medición de 40 días incluso que las fuerzas adhesivas no empeoraban significativamente.

60 Mediante los resultados de las mediciones a largo plazo se ha mostrado por consiguiente que mediante la adición de acuerdo con la invención puede determinarse una clara mejora de la estabilidad en almacenamiento de la masa adhesiva sensible a la presión en contacto con materiales que contienen iones de metal (alcalinotérreo), en particular que contienen iones calcio, permaneciendo la fuerza adhesiva y la pegajosidad también durante un espacio de tiempo más largo a un buen nivel.

Ejemplos:Ejemplo 1: masa de referencia 1

5 Se mezclaron 599 g de una solución al 30 % de un polímero de estructura polimerizado por radicales que está
constituido por el 47 % de ácido acrílico, el 48 % de acrilato de butilo y el 5 % de vinilcaprolactama en una mezcla
1:1:1 de agua, isopropanol y acetona con 397 g de polioxietileno(15)cocoamina (nombre comercial Ethomeen C-25,
empres a Akzo; n.º CAS 61791-14-8) y 0,70 g del bisglicidiléter de bisfenol A (bisfenol-A-epiclorhidrina Mg < 700;
10 nombre comercial Epikote 828 LVEL, empresa Hexion, n.º CAS 25068-38-6). El polímero de estructura está
caracterizado además por una masa molar promediada en masa Mg de $9 \cdot 10^5$ g/mol y una polidispersidad de 8.

Ejemplo 2: masa de referencia 22.1 Preparación de un polímero de estructura hidrófilo

15 En un aparato de acero de polimerización vacuohermético con capacidad de 2 l con refrigerador con reflujo, agitador
de anclas cruzadas, camisa de calefacción y dispositivos de dosificación se introducen mediante pesada 315 g de
ácido acrílico, 112,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 250 de acetona, 100 g de etanol y 100 g de agua. Tras evacuar,
20 lavar con N₂ y calentar hasta 62 °C se añade con agitación una solución de 0,6 g de 2,2-azo-bis-(2-metil-butironitrilo)
en 6,4 g de acetona en el medio de reacción en ebullición a 600 hPa. La polimerización comienza con temperatura
de ebullición que disminuye lentamente y aumento de la viscosidad. Tras un tiempo de reacción de 30 min se
alimentan a 58 °C de nuevo 0,5 g de 2,2-azo-bis-(2-metilbutironitrilo), disueltos en una mezcla de 75 g de acetona,
50 g de etanol y 50 g de agua y se eleva la presión hasta 700 hPa. Tras otros 60 min y nuevo aumento de la
viscosidad se añaden a 60 °C otros 75 g de acetona, 50 g de etanol y 50 g de agua y se eleva la presión hasta 800
25 hPa. Se realiza una nueva dilución tras 120 min a 63 °C y aprox. 1000 hPa (presión normal) con 75 g de acetona, 50
g de etanol y 50 g de agua. La polimerización se continúa durante 60 min en estas condiciones con ebullición de la
solución. Después se dosifican a 62 °C (presión normal) al mismo tiempo en cada caso una solución de 22,5 g de
SPA en 127,5 g de agua desalinizada y una solución de 1,5 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) en
13,5 g de acetona continuamente distribuidas durante un espacio de tiempo de 120 min en la solución de polímero
30 en ebullición. Después se conduce la reacción a 62 °C de temperatura de reacción al final y se enfría tras un tiempo
de reacción total de 20 h hasta TA. Durante todo el tiempo se separan cantidades de O₂ eventualmente existentes,
por medio de extracción con succión de un flujo de N₂ débil, de la mezcla de reacción. La solución de polímero
obtenida es cristalina. El contenido en polímero asciende al 32,42 % en peso. La viscosidad rel. medida en metanol
absol. a 25 °C asciende a 3,363.

2.2 Preparación de una masa adhesiva sensible a la presión que puede repulparse.

35 Se mezclan 92,54 g (30 g de polímero) de la solución de polímero preparada de manera correspondiente a 1.1 con
67,25 g de una amina grasa de coco primaria líquida etoxilada. Los átomos de hidrógeno del grupo amino se han
40 sustituido en este compuesto plastificante completamente por cadenas de etoxi. El número total de las unidades de
etoxi asciende por función amino en promedio a 15 (nombre comercial Ethomeen C 25, empresa Akzo). En el
mezclado se distribuye con agitación 0,05 g del bisglicidiléter de bisfenol A (nombre comercial Epikote 828 LVEL,
empres a Hexion), disueltos en 117 g de acetona, de manera homogénea en la mezcla y se obtiene mediante
45 introducción con agitación de 39 g de agua una solución de adhesivo sensible a la presión que puede extenderse
transparente.

Ejemplo 3: masa de referencia 33.1 Preparación de un polímero de estructura hidrófilo

50 En un aparato de polimerización vacuohermético con capacidad de 2 l que corresponde al ejemplo 1 se introducen
mediante pesada 225 g de ácido acrílico, 202,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 400 g de acetona y 50 g de etanol. Tras
evacuar, lavar con nitrógeno y calentar hasta 62 °C se añade con agitación una solución de 0,5 g de 2,2-azo-bis-(2-
metil-butironitrilo) en 8 g de acetona en el medio de reacción en ebullición a 650 hPa. La polimerización comienza
55 con temperatura de ebullición que disminuye lentamente y aumento de la viscosidad de la mezcla de reacción. Tras
un tiempo de reacción de 50 min se añaden a 58 °C de nuevo 0,5 g de 2,2-azo-bis-(2-metil-butironitrilo) disueltos
en 150,0 g de acetona y 25,0 g de etanol. La polimerización se continúa bajo ebullición de la mezcla de reacción a 60 °C
y 800 hPa. Tras otros 100 min de tiempo de reacción se añaden 150,0 g de acetona y 25 g de etanol como agente
de dilución y se ajusta la presión a presión normal. La polimerización se continúa bajo ebullición a 59 °C - 60 °C
60 durante otros 180 min. Después se dosifican a 60 °C al mismo tiempo en cada caso una solución de 22,5 g de SPA
en 127,5 g de agua desalinizada y una dispersión finamente dividida de 4 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-
butilciclohexilo) en 6 g de agua en un espacio de tiempo de 120 min en la mezcla de reacción en ebullición. La
reacción se finaliza a 61 °C con un tiempo de reacción total de 20 h. De manera correspondiente al ejemplo 1 se
proporciona durante la polimerización una atmósfera inerte en el espacio de reacción. Tras el enfriamiento se diluye
65 la solución de polímero con 175 g de agua desalinizada y 50 g de etanol. El contenido de polímero asciende al 30,07
% en peso, la viscosidad rel. medida en metanol/agua 4,00 : 1,20 a 25 °C asciende a 2,500.

3.2 Preparación de una masa adhesiva sensible a la presión

Se mezclan 94,8 g (28,5 g de polímero) de la solución de polímero preparada de manera correspondiente a 3,1 con 60,4 g del plastificante soluble en agua descrito en el ejemplo 2 en 1.2. Para ello se mezcla una solución de 8,0 g de una resina adhesiva (resina de colofonia no esterificada con índice de acidez en el intervalo de 170) en 66,7 g de acetona. Antes de la extensión se distribuye una solución de 0,094 g del bisglicidiléter de bisfenol A (nombre comercial Epikote 828 LVEL, empresa Hexion) en 10 g de acetona de manera uniforme en la mezcla.

Ejemplo 4: masa de acuerdo con la invención 1 (polímero base del ejemplo 1 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo se mezcla adicionalmente con 17,3 g de hidrogenofosfato de diamonio.

Ejemplo 5: masa de acuerdo con la invención 2 (polímero base del ejemplo 1 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo se mezcla adicionalmente con 17,3 g de una preparación que puede obtenerse comercialmente de polifosfato de sodio y fosfonato de alquilo con alta acción complejante (nombre comercial Kappafos D11, fabricante Kapp-Chemie, capacidad de unión a calcio de 120 mg de CaO/g Información técnica del fabricante).

Ejemplo 6: masa de acuerdo con la invención 3 (polímero base del ejemplo 2 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo 2.2 se mezcla adicionalmente con 2,92 g de hidrogenofosfato de diamonio.

Ejemplo 7: masa de acuerdo con la invención 4 (polímero base del ejemplo 2 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo 2.2 se mezcla adicionalmente con 2,92 g de Kappafos D11.

Ejemplo 8: masa de acuerdo con la invención 5 (polímero base del ejemplo 3 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo 3.3 se mezcla adicionalmente con 0,855 g de hidrogenofosfato de diamonio.

Ejemplo 9: masa de acuerdo con la invención 6 (polímero base del ejemplo 3 con aditivo)

La masa descrita en el ejemplo 3.3 se mezcla adicionalmente con 0,855 g de Kappafos D11.

Mediciones

Las masas adhesivas sensibles a la presión preparadas en los ejemplos 1-9 se aplicaron por revestimiento como solución al 30 % en una mezcla 1:1:1 de agua, isopropanol y acetona sobre papel separador siliconado. Tras 120 minutos de acondicionamiento a temperatura ambiente se secaron las muestras de solapa durante 20 minutos a 100 °C. La aplicación de la masa ascendía tras el secado a 40 g/m². Estas muestras se revistieron con papel que contenía carbonato de calcio. Para los estudios se usó un papel de la empresa Drewsen SPEZIALPAPIERE GmbH & Co. KG con el nombre comercial "papel base PRODURA con alta resistencia a las grietas". El estudio técnico de adhesivo se realizó en cada caso tanto en muestras recientes ("medición inmediata"), como también en muestras que se almacenaron en un armario climatizado a 40 °C y 80 % de humedad del aire relativa (medición de 4 semanas). Antes de los estudios se acondicionaron las muestras en cada caso durante 3 días a 23 °C y 50 % de humedad del aire relativa.

Ensayo de fuerza adhesiva (ensayo A)

La determinación de la fuerza adhesiva se realizó tal como sigue: como base de adhesión definida se usó un papel de etiquetas dotado de manera pegajosa por un lado con el lado pegajoso colocado sobre una placa de acero. Como muestra que va a someterse a estudio se aplicó por presión una tira de 20 mm de ancho de la muestra descrita anteriormente con carga (2 kg) sobre la base de adhesión. Inmediatamente a continuación de esto se retiró la banda adhesiva en un ángulo de 180 ° de la base de adhesión con una velocidad de 300 mm/min y se midió la fuerza necesaria para ello a temperatura ambiente. El valor de medición (en N/cm) se obtuvo como valor promedio de tres mediciones individuales.

Ensayo de desplazamiento de microcizallamiento (ensayo B)

Este ensayo sirve para someter a prueba la resistencia al cizallamiento de bandas adhesivas con una carga de temperatura de 40 °C.

Preparación de muestras de medición:

Como muestra que va a someterse a estudio se adhirió una tira de las muestras descritas anteriormente sobre una placa de prueba de acero pulida, que puede templarse, limpiada con acetona y a continuación se arrolló seis veces

con un rodillo de acero de 2 kg y una velocidad de 10 m/min. La superficie de adhesión de la muestra ascendía a altura x anchura = 13 mm x 10 mm, la muestra se suspendió perpendicularmente, superando en el borde superior la placa de prueba de acero 2 mm y se reforzó al mismo nivel con una tira adhesiva estable que servía como soporte para el detector de desplazamiento.

5 Medición:
La muestra que va a medirse se cargó en el extremo inferior con un peso de 100 g. La placa de prueba de acero con la muestra adherida se calentó hasta 40 °C. Se midió la deformación de la muestra por medio del detector de desplazamiento durante un espacio de tiempo de 15 minutos. La prueba se realizó a una temperatura ambiente de 10 23 ± 3 °C y una humedad del aire relativa del 50 ± 5 %.

Resultados

Capacidad de repulpado

15 Para todos los ejemplos 1 a 9 pudo determinarse con muestras preparadas expresamente para ello tal como se ha descrito anteriormente que éstas pueden repulparse según el método de medición TAPPI UM 213.

Fuerzas adhesivas, resistencia al cizallamiento

20 En la tabla 1 están representadas las propiedades técnicas de adhesivo.

Tabla 1

Procedimiento	KK (ensayo A de tesa) [N/cm]		Desplazamiento de microcizallamiento (ensayo B) [µm]	
	Inmediato	4 semanas	Inmediato	4 semanas
Ejem. 1	3,3	0,8	91	19
Ejem. 2	3,1	1,5	195	19
Ejem. 3	3,1	1,2	186	27
Ejem. 4	3,2	3,3	95	87
Ejem. 5	3,2	3,1	101	93
Ejem. 6	3,3	3,3	176	158
Ejem. 7	3,2	3,4	181	159
Ejem. 8	3,4	3,3	195	208
Ejem. 9	3,0	3,1	212	178

25 KK: fuerza adhesiva

30 En los ejemplos 1-3 puede determinarse una clara pérdida de la fuerza adhesiva y una reducción del desplazamiento de cizallamiento tras un almacenamiento a 40 °C y 80 % de humedad del aire relativa. Por medio de los ejemplos 4-9 se vuelve evidente que puede estabilizarse tanto la fuerza adhesiva como también el trayecto de cizallamiento en el ensayo de desplazamiento de microcizallamiento a un alto nivel, sin que se empeoren los valores de partida mediante adición de los aditivos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una masa adhesiva sensible a la presión según una formulación en sí conocida, que contiene aditivos que están capacitados para unir iones metálicos en el sentido de interacciones químicas, interacciones electroquímicas y/o interacciones físicas, en el que los aditivos se seleccionan del grupo que comprende fosfatos, polifosfatos y fosfonatos, para la adhesión sobre papel que contiene iones calcio(II).
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que como aditivo se usa fosfato de trisodio y/o fosfato de amonio.
- 10 3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como aditivo se usa dihidrogenofosfato de amonio y/o hidrogenofosfato de diamonio.
4. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la masa adhesiva presenta una proporción de ácido acrílico superior al 30 % en peso.
- 15 5. Uso según la reivindicación 4, caracterizado por que la masa adhesiva presenta una proporción de ácido acrílico superior al 50 % en peso.