

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 721**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2012 PCT/EP2012/056130**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2012 E 12713704 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2697324**

54 Título: **Dispersión de adhesivo de contacto que contiene polímeros con grupos ureido o grupos análogos a ureido y con grupos glicidilo**

30 Prioridad:

15.04.2011 EP 11162533

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

27.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;
WULFF, DIRK y
HARRER, HEINRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 683 721 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

Dispersión de adhesivo de contacto que contiene polímeros con grupos ureido o grupos análogos a ureido y con grupos glicidilo

5 La invención se refiere a una dispersión de adhesivo de contacto que contiene un polímero P1 dispersado en agua formado por polimerización en emulsión formado a partir de una mezcla de monómeros que contiene (met)acrilatos de alquilo C4 a C20 definidos, monómeros de (met)acrilato definidos con grupos ureido o sustituyentes análogos de ureido, monómeros de ácido, y opcionalmente monómeros adicionales, conteniendo la mezcla de monómeros alternativamente además (met)acrilato de glicidilo y/o la dispersión de adhesivo de contacto al menos un polímero P2 adicional que presenta grupos glicidilo.

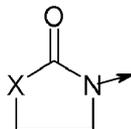
10 En el caso de los adhesivos de contacto se desea no solo una buena adherencia al sustrato (adhesión), sino también una resistencia interna suficiente dentro de la capa de adhesivo (cohesión). En el caso de la adhesión y la cohesión se trata de propiedades de rendimiento divergentes. Medidas que producen una mejora de la adhesión generalmente conducen al mismo tiempo a un deterioro de la cohesión y viceversa. Muchos adhesivos de contacto, aunque tienen cohesión suficiente a temperatura ambiente, no la tienen a temperaturas elevadas. Sin embargo, en muchas aplicaciones, particularmente en cintas adhesivas para la fijación de componentes, por ejemplo, en el sector del automóvil o el sector de la construcción, se desea una alta cohesión, incluso a temperaturas más altas, sin que se perjudique demasiado la adhesión.

20 En los documentos WO 01/54896 y EP 822206 se describen adhesivos de contacto que contienen polímeros que son obtenibles por polimerización en emulsión y se preparan a partir de, entre otros, monómeros (met)acrílicos con un grupo ureido. En comparación con los polímeros sin grupos ureido, estos polímeros conducen a una resistencia al cizallamiento (cohesión) mejorada y a una adhesión mejorada incluso a temperaturas elevadas. Se desea, sin embargo, mejorar más la estabilidad térmica de productos adhesivos basados en polímeros de acrilato. Aunque en el documento EP 710680 también se describen dispersiones acuosas de polímero que se preparan, entre otras cosas, a partir de monómeros (met)acrílicos con un grupo ureido, no se trata de adhesivos de contacto. En el documento JP 2005-120164 A se describe un polímero para una composición de recubrimiento antioxidante, estando formado el polímero, entre otras cosas, por un monómero con grupos glicidilo. En el documento DE 4439457 A1 se describe una dispersión acuosa de polímero que contiene un polímero dispersado y un compuesto de polialdehído, preparándose en dos etapas el polímero y presentando grupos ureido. En el documento CN 101875828 A y en el documento DE 10342616 A1 se describen respectivamente el uso de monómeros que presentan grupos glicidilo para la preparación de polímeros para su uso en composiciones de adhesivo de contacto definidas.

35 Era un objeto de la presente invención mejorar más las propiedades adhesivas de adhesivos de contacto, particularmente para cintas adhesivas para la fijación de componentes, y para lograr una estabilidad a la temperatura incluso mejor de las propiedades adhesivas. Los adhesivos de contacto deberán presentar particularmente una buena cohesión, incluso a temperaturas elevadas, no siendo la adhesión alterada muy gravemente, o siendo incluso aumentada. Por consiguiente, se encontraron las dispersiones de adhesivo de contacto descritas a continuación con más detalle.

Es objeto de la invención una dispersión de adhesivo de contacto que contiene al menos un polímero P1 dispersado en agua que se forma por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que contiene

- 40 (a) al menos 60 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C4 a C20 que, cuando se polimeriza como un homopolímero, presenta una temperatura de transición vítrea de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos, preferentemente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos,
 (b) al menos 0,05 % en peso de al menos un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



- 45 donde X representa CH_2 , O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,
 (c) al menos 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido,

y donde alternativamente la mezcla de monómeros contiene al menos 0,05 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y/o

50 donde la dispersión de adhesivo de contacto contiene al menos un polímero P2 adicional diferente del polímero P1, que presenta grupos glicidilo, basándose los datos de las cantidades de monómero en cada caso en la suma de todos los monómeros. La dispersión de adhesivos de contacto según la invención contiene como constituyente esencial un polímero que se prepara por polimerización en emulsión; en el caso del polímero disperso se trata, por tanto, de un polímero en emulsión.

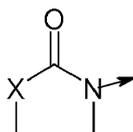
A continuación, el término (met)acrilato y términos similares se usan como notación abreviada para "acrilato o metacrilato".

5 Un adhesivo de contacto es un adhesivo viscoelástico cuya película fraguada a temperatura ambiente (20 °C) en el estado seco permanece permanentemente pegajosa y adhesiva. El pegado a sustratos se realiza instantáneamente por presión suavemente aplicada. Una dispersión de adhesivo de contacto es una composición que contiene un polímero dispersado en agua o en medio acuoso con propiedades de adhesivo de contacto.

10 El polímero P1 se prepara a partir de un primer tipo de monómero (a). El tipo de monómero tipo (a) está contenido hasta al menos el 60 % en peso, por ejemplo, desde el 60 hasta el 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros usados para la preparación del polímero P1. Los monómeros (a) se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C4 a C20 que, cuando se polimerizan como homopolímeros, tienen una temperatura de transición vítrea de -30 °C o menos o -40 °C o menos, preferentemente de -45 °C o menos. La temperatura de transición vítrea se puede determinar por métodos conocidos, por ejemplo, calorimetría diferencial de barrido (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la denominada "midpoint temperature"). Como monómeros (a) se prefieren acrilatos de alquilo C4 a C10 y metacrilatos de alquilo C4 a C10, particularmente acrilatos y metacrilatos de alquilo C4 a C8. Se prefieren muy especialmente acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, o también butadieno, así como mezclas de estos monómeros.

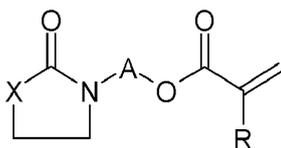
20 El polímero P1 se prepara a partir de un segundo tipo de monómero (b). El tipo de monómero (b) está contenido hasta al menos el 0,05 % en peso, por ejemplo, desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, preferentemente más del 1 % en peso, por ejemplo, desde el 1,5 hasta el 5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros usados para la preparación del polímero P1.

El tipo de monómero (b) es un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



25 donde X representa CH₂, O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4, y la flecha en el átomo de N significa el sitio de enlace del sustituyente al monómero de (met)acrilato. En caso de que X sea igual a NH o NR, se trata de un monómero con un grupo ureido. En caso de que X sea igual a O o CH₂, los monómeros se designan monómeros con un grupo análogo a ureido.

Los monómeros (b) son, por ejemplo, los de la fórmula



30 donde X tiene el significado especificado anteriormente, R representa hidrógeno o metilo, y A representa un grupo de enlace divalente, preferentemente un grupo alquilo C1 a C10 o un grupo alquilo C2 a C4. Se prefieren muy especialmente (met)acrilatos de ureidoalquilo con 1 a 10 átomos de C, preferentemente 2 a 4 átomos de C, en el grupo alquilo, particularmente metacrilato de ureidoetilo (UMA).

35 El polímero P1 se forma hasta al menos el 0,1 % en peso, preferentemente en cantidades desde el 0,1 hasta el 5 %, con especial preferencia desde el 0,2 hasta el 4, muy especialmente preferido desde el 0,5 hasta el 3 %, en peso, basado en la cantidad total de monómeros del polímero P1, de monómeros de ácido. Los monómeros de ácido son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, que presentan al menos un grupo ácido. Los monómeros de ácido son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilfosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se usan preferentemente ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados que presentan 40 3 a 6 átomos de C en la molécula. Ejemplos de éstos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido vinilacético y ácido vinil-láctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y su mezcla, se prefiere especialmente ácido acrílico.

45 La mezcla de monómeros para la formación del polímero P1 puede contener opcionalmente monómeros (d) adicionales diferentes de los monómeros (a)-(c); es decir, los monómeros (d) son monómeros que cuando se polimerizan como homopolímeros, presentan una temperatura de transición vítrea superior a -30 °C, particularmente superior a -20 °C, superior a 0 °C o superior a 20 °C. Bajo estas condiciones, los monómeros (d) se pueden seleccionar de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 diferentes de los monómeros (a), (met)acrilatos de hidroxialquilo

C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros. Los monómeros (d) se usan preferentemente en cantidades desde el 1 hasta el 40 % en peso, particularmente desde el 2 hasta el 30 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros del polímero P1. Son de mencionar, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C1-C10, como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferentemente, estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como vinil éteres son de mencionar, por ejemplo, vinil metil éter o vinil isobutil éter. Se prefieren vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos son de mencionar etileno, propileno, isopreno y cloropreno. Como monómeros adicionales se prefieren especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, estireno, (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10 y (met)acrilamida, así como mezclas de estos monómeros. En una realización se usan 0-5 % en peso, preferentemente 0,05 al 5 % en peso, de (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10.

La dispersión de adhesivo de contacto de la invención contiene al menos un polímero que se forma, entre otras cosas, a partir de al menos un monómero con al menos un grupo glicidilo. En una realización de la invención, el polímero P1 se forma a partir de al menos un monómero (e) con al menos un grupo glicidilo. En otra realización de la invención se trata una mezcla de polímeros de al menos un polímero P1 y al menos un polímero P2, no estando formado el polímero P1 a partir de monómeros (e), y estando formado el polímero P2 a partir de al menos un monómero (e) y opcionalmente monómeros adicionales, pero no de monómeros del tipo (b). También es posible, por supuesto, una mezcla de polímeros de los polímeros P1 y P2 donde tanto P1 como P2 se forman a partir de monómeros (e).

Monómeros (e) preferidos con grupo glicidilo son (met)acrilato de glicidilo ((met)acrilato de 2,3-epoxipropilo). Se prefiere especialmente metacrilato de glicidilo (GMA). Si el monómero (e) es parte de la mezcla de monómeros para la formación del polímero P1, entonces está presente preferentemente en una cantidad desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, particularmente desde el 0,5 hasta el 3 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros del polímero P1. Si el monómero (e) es un constituyente de la mezcla de monómeros para la formación del polímero P2, está presente preferentemente en una cantidad desde el 1 hasta el 20 % en peso, particularmente desde el 5 hasta el 15 % en peso, basado en la cantidad total de monómeros del polímero P2.

Un polímero P1 preferido se sintetiza, por ejemplo, del siguiente modo a partir de:

60 al 95 % en peso de los monómeros (a)
 0,1 al 5 % en peso de los monómeros (b)
 0,1 al 5 % en peso de los monómeros de ácido (c)
 2 al 30 % en peso de los monómeros adicionales (d) y
 0,1 al 5 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.

40 Un polímero P1 particularmente preferido se sintetiza, por ejemplo, del siguiente modo a partir de:

75 al 90 % en peso de los monómeros (a)
 0,5 al 3 % en peso de los monómeros (b)
 0,5 al 2 % en peso de los monómeros de ácido (c)
 2 al 20 % en peso de los monómeros adicionales (d) y
 0,5 al 3 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.

La temperatura de transición vítrea del polímero P1 asciende preferentemente a -60 a 0 °C, con especial preferencia a -60 a -10 °C, y muy especialmente preferido a -60 a -20 °C.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar por métodos habituales tales como calorimetría diferencial de barrido (ASTM 3418/82, la denominada "midpoint temperature").

50 Un polímero P2 preferido se sintetiza, por ejemplo, del siguiente modo a partir de:

80 al 99 % en peso de los monómeros (a) y (d)
 0,1 al 5 % en peso de los monómeros de ácido (c)
 1 al 20 % en peso de (met)acrilato de glicidilo.

55 En una realización de la invención, el polímero P2 se forma por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene los monómeros (a), los monómeros (c), (met)acrilato de glicidilo y opcionalmente los monómeros (d), en las cantidades especificadas para el polímero P1.

La relación de peso del monómero (b) (por ejemplo, UMA) con respecto a la cantidad del monómero (e) (por ejemplo, GMA), o con respecto a la suma de los monómeros (e) usados para P1 y P2, se encuentra preferentemente en 0,1 a 10, con especial preferencia en 0,2 a 5.

5 La preparación de los polímeros P1 y P2 se puede realizar por polimerización en emulsión, entonces se trata de polímeros de emulsión, siendo polimerizados en agua los monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales, anteriormente mencionados por polimerización en emulsión iniciada por radicales. Con el fin de soportar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, se pueden usar los coloides protectores y/o emulsionantes comúnmente usados como dispersantes.

10 Una amplia descripción de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se consideran sustancias tensioactivas tanto aniónicas, catiónicas como no iónicas, cuyo peso molecular medio numérico normalmente se encuentra por debajo de 2000 g/mol o preferentemente por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular medio numérico de los coloides protectores se encuentra por encima de 2000 g/mol, por ejemplo desde 2000 hasta 100000 g/mol, particularmente desde 5000 hasta 50000 g/mol. Como
15 sustancias tensioactivas se usan preferiblemente emulsionantes aniónicos y no iónicos. Los emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos C₈ a C₃₆ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di-, y tri-alkil C₄ a C₁₂-fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo C₈ a C₁₂, sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquil C₁₂ a C₁₈-sulfónicos, y sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos alquil C₉ a C₁₈-arilsulfónicos. Los emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos con al menos un grupo amino o amonio y al menos un grupo alquilo C₈-C₂₂. En caso de que se usen emulsionantes y/o coloides protectores como coadyuvantes para la dispersión de los monómeros, las cantidades usadas ascienden, por ejemplo, del 0,1 al 5 % en peso, basado en los monómeros. Nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825 S, Emulan® OG,
20 Texapon® NSO, Nekani® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol A 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. La sustancia tensioactiva se usa normalmente en cantidades desde el 0,1 hasta el 10 % en peso, basado en los monómeros que se van a polimerizar.

30 En la polimerización en emulsión se usan habitualmente iniciadores solubles en agua para la polimerización por radicales de los monómeros. Los iniciadores solubles en agua para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados los denominados sistemas iniciadores de la reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas iniciadores de red-ox consisten en al menos un agente reductor, normalmente inorgánico, y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente oxidante se trata, por ejemplo, de los iniciadores de la polimerización en emulsión ya
35 anteriormente mencionados. En el caso de los componentes reductores se trata, por ejemplo, de sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, como, por ejemplo sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, sales alcalinas de ácido disulfuroso como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, como bisulfito de acetona, o agentes reductores como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores de re-dox se pueden usar junto con compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede existir en varios estados de valencia. Los sistemas iniciadores de red-ox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na. Los componentes individuales, por ejemplo, los componentes reductores, pueden ser también mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se usan normalmente en forma de soluciones acuosas, siendo la
45 concentración más baja determinada por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración más alta por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración asciende del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente 0,5 al 20 % en peso, con especial preferencia 1,0 al 10 % en peso, basado en la solución. La cantidad de iniciadores asciende generalmente al 0,1 al 10 % en peso, preferentemente 0,5 al 5 % en peso, basado en los monómeros que se van a polimerizar. También pueden encontrar uso varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

50 En la polimerización también se pueden usar reguladores de la polimerización, abreviados como reguladores. Los reguladores provocan una reacción de terminación de cadenas y así reducen el peso molar del polímero. Los reguladores se unen al polímero, generalmente al extremo de cadena. La cantidad de regulador puede ascender particularmente a 0,05 a 4 partes en peso, con especial preferencia a 0,05 a 0,8 partes en peso y muy especialmente preferido a 0,1 a 0,6 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros que se van a polimerizar. Reguladores adecuados son, particularmente, compuestos con un grupo mercapto como terc-butil-mercaptano, tioglicolato de etilo, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano o terc-dodecil-mercaptano. En el caso de los reguladores se trata generalmente de compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, particularmente inferior a 1000 g/mol.

60 La polimerización en emulsión tiene lugar en general a 30 a 130, preferentemente 50 a 90 °C El medio de polimerización puede estar constituido tanto solo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con agua como metanol, etanol o tetrahidrofurano. Se usa preferentemente agua.

La alimentación de monómero se puede realizar como proceso discontinuo, continuamente o en etapas. El proceso de alimentación se puede llevar a cabo en un modo de proceder escalonado o en gradiente. Se prefiere el proceso de alimentación en el que se dispone una parte del lote de polimerización, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se polimeriza y finalmente el resto del lote de polimerización, normalmente mediante varias alimentaciones espacialmente separadas, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, se suministra a la zona de polimerización continuamente, en etapas o con superposición de un gradiente de concentración con mantenimiento de la polimerización. En la polimerización también se puede disponer una semilla de polímero, por ejemplo, para establecer mejor el tamaño de partículas.

El modo en el que el iniciador se añade al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales se conoce por el experto habitual en la materia. Se puede disponer alternativamente en su totalidad en el recipiente de polimerización, como también usarse continuamente o en etapas a medida que se consuma en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En cada caso individual, esto dependerá de la naturaleza química del sistema iniciador, como también de la temperatura de polimerización. Se dispone preferiblemente una parte y el resto se suministra a la zona de polimerización a medida que se consuma. Si se usa un regulador del peso molecular, el regulador también se puede disponer parcialmente, se añade completa o parcialmente durante la polimerización o hacia el final de la polimerización.

Para un alto rendimiento espacio/tiempo del reactor, se prefieren dispersiones con un contenido de sólidos lo más alto posible. Con el fin de poder lograr contenidos de sólidos >60 % en peso, se debe ajustar un tamaño de partículas bimodal o polimodal, puesto que si no la viscosidad se vuelve demasiado alta, y ya no se puede manipular la dispersión. La producción de una nueva generación de partículas se puede realizar, por ejemplo, añadiendo semilla (documento EP 81 083), añadiendo cantidades en exceso de emulsionante, o añadiendo miniemulsiones. Una ventaja adicional asociada a la baja viscosidad a alto contenido de sólidos es el comportamiento de recubrimiento mejorado a altos contenidos de sólidos. La producción de una nueva o nuevas generaciones de partículas se pueden realizar en cualquier momento deseado. Se orienta por la distribución del tamaño de partículas que se desea para una baja viscosidad.

Los monómeros se añaden preferentemente continuamente al menos parcialmente durante la polimerización. En parte, se pueden disponer también monómeros en el recipiente de polimerización antes de que comience la polimerización. Preferentemente se disponen como máximo el 30 % en peso de la cantidad total de los monómeros, con especial preferencia como máximo el 20 % en peso, muy especialmente preferido como máximo el 10 % en peso de los monómeros en el recipiente de polimerización. Los restantes monómeros, es decir, preferentemente al menos el 70 % en peso, con especial preferencia al menos el 80 % en peso, muy especialmente preferido al menos el 90 % en peso, se añaden continuamente durante la polimerización. En una realización particular no se disponen los monómeros; es decir, la totalidad de los monómeros se usa durante la polimerización. En el proceso de alimentación, los componentes individuales se pueden añadir al reactor por arriba, en el lateral o por abajo por la base del reactor.

En una realización, la preparación del polímero P1 se realiza en al menos dos etapas, siendo la cantidad de monómero (b) en una primera etapa de polimerización superior a las cantidades de (met)acrilato de glicidilo y la cantidad de monómero (b) en una etapa de polimerización posterior inferior a la cantidad de (met)acrilato de glicidilo, es decir, el monómero de glicidilo (e) se usa predominantemente (es decir, hasta más de la mitad) o completamente solo en la segunda etapa de polimerización. En otra realización, la preparación del polímero P1 se realiza en una etapa, polimerizándose monómeros (a) a (e) simultáneamente.

Con el fin de eliminar los monómeros residuales, después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir, después de una conversión de todos los monómeros, también se puede añadir iniciador adicional (desodorización química). En la polimerización en emulsión se obtienen generalmente dispersiones acuosas del polímero con contenidos de sólidos desde el 15 hasta el 75 % en peso, preferiblemente desde el 40 hasta el 75 % en peso. El polímero así preparado se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa.

La distribución de tamaños de la dispersión de partículas puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En la distribución monomodal del tamaño de partículas, el tamaño de partículas promedio de las partículas de polímero dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente inferior a 400 nm, particularmente inferior a 200 nm. El tamaño de partículas promedio se encuentra con especial preferencia, entre 140 y 200 nm. Por tamaño de partículas promedio se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución del tamaño de partículas, es decir, el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tiene un diámetro de partículas más pequeño que el valor d_{50} . La distribución del tamaño de partículas se puede determinar de una forma conocida con la ultracentrifugadora analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), página 1025 - 1039). En la distribución bimodal o multimodal del tamaño de partículas, el tamaño de partículas puede ascender hasta 1000 nm. El valor de pH de la dispersión de polímero se ajusta preferentemente a un pH superior a 4,5, particularmente a un valor de pH entre 5 y 8.

La dispersión de adhesivo de contacto de la invención puede contener aditivos. Los aditivos se seleccionan, por ejemplo, de cargas, colorantes, adyuvantes de control del flujo, espesantes, preferentemente espesantes asociativos, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes, protectores de UV y agentes de adhesividad. Para un humedecimiento mejorado de la superficie, los adhesivos de contacto pueden contener

particularmente adyuvantes de humedecimiento, por ejemplo etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquilfenol, ésteres sulfosuccínicos, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/polioxipropilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad asciende generalmente a 0,05 a 5 partes en peso, particularmente 0,1 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso de polímero (sólido).

- 5 Se conocen en sí por el experto los agentes de adhesividad. A este respecto se trata de aditivos para adhesivos o elastómeros que aumentan su autoadhesión (pegajosidad, adherencia intrínseca, autoadhesión). Generalmente tienen una masa molar relativamente baja (M_n aproximadamente 200 - 2000 g/mol), una temperatura de transición vítrea que se encuentra por encima de la de los elastómeros y una compatibilidad suficiente con los últimos, es decir, los agentes de adhesividad se disuelven al menos parcialmente en películas de polímero formadas a partir de los elastómeros. La cantidad en peso de los agentes de adhesividad asciende preferentemente a 5 a 100 partes en peso, con especial preferencia 10 a 50 partes en peso, basado en 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido). Agentes de adhesividad adecuados son, por ejemplo, los basados en resinas naturales, como, por ejemplo, colofonias. Los agentes de adhesividad basados en resinas naturales comprenden las propias resinas naturales, así como sus derivados formados, por ejemplo, por desproporción o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Éstos pueden estar presentes en su forma de sal (con, por ejemplo, contraiones monovalentes o polivalentes (cationes)), o, preferiblemente, 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 y pentaeritritol. Además, también encuentran uso como agentes de adhesividad, resinas fenólicas, resinas de hidrocarburo, por ejemplo, resinas de cumarona-indeno, resinas politerpénicas, oligómeros terpénicos, resinas de hidrocarburo basadas en compuestos de CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno. También se usan cada vez más como agentes de adhesividad los poliácridatos que presentan un peso molar bajo. Estos poliácridatos tienen preferentemente un peso molecular medio numérico M_w inferior a 30.000. Los poliácridatos están compuestos preferiblemente hasta al menos 60, particularmente al menos 80 %, en peso de (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_8 . Agentes de adhesividad preferidos son resinas de colofonia naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonia están compuestas predominantemente de ácido abiético o derivados de ácido abiético.

- Las dispersiones de adhesivo de contacto de la invención se pueden usar para la producción de artículos adhesivos, o artículos que se han vuelto autoadhesivos. En caso del artículo adhesivo se puede tratar de una etiqueta. Una etiqueta preferida es una etiqueta de papel o etiqueta de película autoadhesiva, siendo el adhesivo aplicado sobre el papel o sobre una película como material de soporte. En caso del artículo adhesivo se puede tratar también de una cinta adhesiva, siendo el adhesivo aplicado sobre un material de soporte de tipo cinta. En caso del material de soporte de la cinta adhesiva se puede tratar de telas tejidas, telas no tejidas, películas, papel, fieltros, espumas y coextrudados, o combinaciones de éstos. Los campos de aplicación son cintas adhesivas sin soporte, de una sola cara y de doble cara, cintas adhesivas médicas, cintas adhesivas de embalaje, cintas de envoltura de cables, cintas para la colocación de moqueta, cintas adhesivas de ensamblaje, cintas adhesivas para la fijación de hojas de tela asfáltica, materiales de soporte que se han vuelto autoadhesivos, como, por ejemplo, espumas, hojas de bitumen, y similares. Por consiguiente, también es objeto de la invención el uso de dispersiones de adhesivo de contacto de la invención para la producción de artículos autoadhesivos, particularmente para la producción de cintas adhesivas para la fijación de componentes, particularmente en la construcción de automóviles, para artículos electrónicos o en aplicaciones de construcción.

- Para la producción de los artículos adhesivos, se puede aplicar una capa de adhesivo al material de soporte de una forma habitual, por ejemplo, por laminado, recubrimiento con cuchilla, extensión, etc. En caso de uso de una dispersión acuosa de adhesivo, el agua se puede eliminar secando a, por ejemplo, 50 a 150 °C. Los sustratos recubiertos así obtenidos se usan, por ejemplo, como artículos autoadhesivos, como etiquetas, cintas adhesivas o láminas. Para este fin, antes o después de aplicar el adhesivo, los soportes se pueden cortar en cintas adhesivas, etiquetas o láminas. Para uso posterior, la cara de los sustratos recubierta con el adhesivo de contacto se puede revestir de un papel antiadherente, tal como, por ejemplo, de un papel siliconizado.

- También es objeto de la invención una cinta adhesiva que presenta al menos una capa de soporte y está recubierta por una o ambas caras con al menos una dispersión de adhesivo de contacto de la invención. Materiales de soporte preferidos para la producción de cintas adhesivas son polietileno (PE), polipropileno orientado (oPP), poli(tereftalato de etileno) (PET), espuma de PE y espuma de poliuretano (espuma de PU).

Para la producción de cintas adhesivas, el peso de aplicación de la dispersión de adhesivo de contacto, basado en el contenido de sólidos, es preferentemente al menos 20 g/m² o al menos 30 g/m², por ejemplo, 60 a 80 g/m².

- 55 En una realización de la invención se trata de una cinta adhesiva en la que el material de la capa de soporte se selecciona de PE, oPP, PET, espuma de PE y espuma de PU y/o la cinta adhesiva presenta al menos una capa protectora desprendible que reviste la capa de adhesivo.

Los artículos adhesivos de la invención tienen propiedades adhesivas muy buenas, particularmente una buena estabilidad térmica.

Ejemplos

Materiales usados:

- nBA acrilato de n-butilo
 MMA metacrilato de metilo
 5 UMA ureidometacrilato (metacrilato de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etilo)
 AS ácido acrílico
 HPA acrilato de 2-hidroxipropilo
 Semilla semilla de estireno de 30 nm
 GMA de glicidilo metacrilato (2,3-epoxipropilmetacrilato)

10 Ejemplo 1

Se prepararon por polimerización en emulsión a partir de las composiciones de monómero mostradas en la Tabla 1 las dispersiones de adhesivo de contacto no inventivas D1 a D3.

Tabla 1. Composiciones de monómero para la preparación de las dispersiones de adhesivo de contacto D1 a D3, cantidades en partes en peso

	D1	D2	D3
Semilla	0,4	0,4	0,4
nBA	87,75	87,75	87,75
MMA	7,8	6,8	5,85
UMA	-	1,0	1,95
AS	1,5	1,5	1,5
Estireno	1,0	1,0	1,0
HPA	1,95	1,95	1,95

15 Ensayos de rendimiento:

Se recubrieron los adhesivos de contacto con una cantidad de recubrimiento de 75 g/m² sobre lámina de PET Hostaphan® RN 36 como soporte y se secaron a 90 °C durante 5 minutos. El soporte recubierto con el adhesivo de contacto se cortó en tiras de ensayo de 25 mm de ancho.

a) Resistencia al cizallamiento

- 20 Para la determinación de la resistencia al cizallamiento, se adhirieron las tiras de ensayo con una superficie pegada de 25 x 25 mm a chapa de acero, se laminaron 1 vez con un rodillo que pesaba 1 kg, y luego se cargaron colgando con un peso de 1 kg. Se determinó la resistencia al cizallamiento (cohesión) en condiciones normales (23 °C; 50 % de humedad relativa) y a 70 °C. La medida de la resistencia al cizallamiento es el tiempo en horas hasta la caída del peso; en cada caso, el promedio se calculó a partir de 5 mediciones.

25 b) Ensayo de S.A.F.T.

- 30 Se adhirieron las tiras de ensayo con una superficie pegada de 25 x 25 mm a acero AFERA, se laminaron 4 veces usando un rodillo que pesaba 2 kg, y, después de un tiempo de contacto de al menos 16 horas, se cargó colgando con un peso de 1 kg. En el transcurso de la carga, se calentó continuamente a partir de 23 °C, a una tasa de 0,5 °C/min. La temperatura de calentamiento alcanzada al caer el peso es una medida de la estabilidad térmica del adhesivo. En cada caso, el promedio se calculó a partir de tres mediciones.

Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del ensayo D1-D3

	Resistencia al cizallamiento 23 °C [horas]	Resistencia al cizallamiento 70 °C [horas]	Ensayo de S.A.F.T
D1 (sin UMA)	0,7	0,1	38 °C
D2 (1 pphm de UMA)	> 100	8,2	121 °C
D3 (2 pphm de UMA)	>100	4,8	121 °C

pphm: partes por cien partes de monómero; partes en peso por 100 partes en peso de monómero

Los resultados muestran que el uso de un monómero de tipo b) conduce a una estabilidad térmica mejorada del adhesivo, pero todavía no óptima. Un aumento de la cantidad de monómero b) usada no conduce a mejora adicional.

Ejemplo 2

5 Se prepararon las dispersiones D4 a D13. Las composiciones globales se resumen en las Tablas 3 y 4.

Dispersión D4:

Se preparó por polimerización en emulsión a partir de la composición de monómero mostrada en la Tabla 3 la dispersión de adhesivo de contacto D4 no inventiva con distribución monomodal de partículas.

Dispersión D5:

10 Se preparó por polimerización en emulsión en dos etapas la dispersión de adhesivo de contacto D5 inventiva con distribución monomodal de partículas, polimerizando inicialmente 80 partes en peso de una emulsión de monómero 1 y luego 20 partes en peso de una emulsión 2 de monómero.

Emulsión 1 de monómero: 87,5 partes en peso de n-BA, 2 partes en peso de UMA, 6 partes en peso de MMA, 2 partes en peso de HPA, 1 parte en peso de estireno, 1,5 partes en peso de AS

15 Emulsión 2 de monómero: 51 partes en peso de n-BA, 10 partes en peso de GMA, 37 partes en peso de MMA, 2 partes en peso de AA

Dispersión D6:

Como la dispersión D5, polimerizando inicialmente 90 partes en peso de la emulsión 1 de monómero y luego 10 partes en peso de la emulsión 2 de monómero.

20 Dispersión D7:

Se preparó como D4 la dispersión de adhesivo de contacto D7 no inventiva con distribución bimodal de partículas, con la diferencia de que se añadieron 1,6 pphm de semilla adicional después de la alimentación del 60 % de emulsión de monómero.

Dispersión D8:

25 Se preparó como D5 la dispersión de adhesivo de contacto D8 inventiva con distribución bimodal de partículas, añadiéndose 1,6 pphm de semilla adicional después de la alimentación del 60 % de emulsión de monómero.

Dispersión D9:

Se preparó como D6 la dispersión de adhesivo de contacto D9 inventiva con distribución bimodal de partículas, añadiéndose 1,6 pphm de semilla adicional después de la alimentación del 60 % de emulsión de monómero.

30 Dispersión D10:

Como la dispersión D5,

Emulsión 2 de monómero: 86,5 partes en peso de n-BA, 10 partes en peso de GMA, 2 partes en peso de HPA, 1,5 partes en peso de AA

Dispersión D11:

35 Como la dispersión D6,

Emulsión 2 de monómero: 86,5 partes en peso de n-BA, 10 partes en peso de GMA, 2 partes en peso de HPA, 1,5 partes en peso de AA

Dispersión D12:

Como la dispersión D8,

40 Emulsión 2 de monómero: 86,5 partes en peso de n-BA, 10 partes en peso de GMA, 2 partes en peso de HPA, 1,5 partes en peso de AA

Dispersión D13:

Como la dispersión D9,

ES 2 683 721 T3

Emulsión 2 de monómero: 86,5 partes en peso de n-BA, 10 partes en peso de GMA, 2 partes en peso de HPA, 1,5 partes en peso de AA

Tabla 3. Composiciones de monómero para la preparación de las dispersiones de adhesivo de contacto D4 a D13, cantidades en partes en peso

	D4	D5	D6	D7	D8	D9
TGV	monomodal	monomodal	monomodal	bimodal	bimodal	bimodal
Semilla	0,4	0,4	0,4	2	2	2
nBA	87,75	80,4	84,1	87,75	80,4	84,1
MMA	5,85	12,1	9,0	5,85	12,1	9,0
UMA	1,95	1,56	1,76	1,95	1,56	1,76
AS	1,5	1,6	1,55	1,5	1,6	1,55
Estireno	1	0,8	0,9	1	0,8	0,9
HPA	1,95	1,56	1,76	1,95	1,56	1,76
GMA	-	2	1	-	2	1

TGV: Modalidad de la distribución del tamaño de partículas

5 Tabla 4. Composiciones de monómero para la preparación de las dispersiones de adhesivo de contacto D4 a D13, cantidades en partes en peso

	D10	D11	D12	D13
TGV	monomodal	monomodal	bimodal	bimodal
Semilla	0,4	0,4	2	2
nBA	87,5	87,6	87,5	87,6
MMA	4,7	5,3	4,7	5,3
UMA	1,56	1,76	1,56	1,76
AS	1,5	1,5	1,5	1,5
Estireno	0,8	0,9	0,8	0,9
HPA	1,96	1,96	1,96	1,96
GMA	2	1	2	1

TGV: Modalidad de la distribución del tamaño de partículas

Los resultados de los ensayos de aplicación se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados del ensayo D4-D13

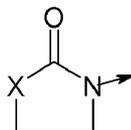
	Resistencia al cizallamiento 23 °C [horas]	Resistencia al cizallamiento 70 °C [horas]	Ensayo de S.A.F.T.
D4 (sin GMA)	> 100	11,1	114 °C
D5 (2 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D6 (1 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D7 (sin GMA)	> 100	5,7	110 °C
D8 (2 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D9 (1 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D10 (2 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D11 (1 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D12 (2 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C
D13 (1 pphm de GMA)	> 100	> 100	> 180 °C

10 Los resultados muestran que el uso de un monómero del tipo b) en combinación con un monómero que presenta grupos glicidilo conduce a una estabilidad térmica significativamente mejorada del adhesivo.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de adhesivo de contacto que contiene al menos un polímero P1 dispersado en agua que se forma por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros, que contiene

- 5 (a) al menos el 60 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo C4 a C20 que, cuando se polimeriza como un homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos,
 (b) al menos el 0,05 % en peso de al menos un monómero de (met)acrilato con un sustituyente de la fórmula



donde X representa CH_2 , O, NH o NR y R representa un grupo alquilo C1 a C4,
 (c) al menos el 0,1 % en peso de al menos un monómero de ácido,

- 10 y donde alternativamente la mezcla de monómeros contiene al menos el 0,05 % en peso de (met)acrilato de glicidilo y/o donde la dispersión de adhesivo de contacto contiene al menos un polímero P2 adicional diferente del polímero P1, que presenta grupos glicidilo, basándose los datos de las cantidades de monómero en cada caso en la suma de todos los monómeros.

- 15 2. Dispersión de adhesivo de contacto según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los monómeros (a) se seleccionan de acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros.

3. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el monómero (b) es metacrilato de ureidoetilo.

- 20 4. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros de ácido (c) se seleccionan de ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 25 5. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la mezcla de monómeros contiene monómeros (d) adicionales seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 diferentes de los monómeros (a), (met)acrilatos de hidroxialquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

- 30 6. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros (a) están presentes en una cantidad desde el 60 hasta el 95 % en peso, los monómeros (b) en una cantidad desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, los monómeros (c) en una cantidad desde el 0,1 hasta el 5 % en peso, los monómeros (d) adicionales en una cantidad desde el 2 hasta el 30 % en peso y el (met)acrilato de glicidilo en una cantidad desde el 0,1 hasta el 5 % en peso.

- 35 7. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la dispersión contiene aditivos seleccionados de cargas, colorantes, adyuvantes de control del flujo, espesantes, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes, protectores de UV y agentes de adhesividad.

8. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero P2 se forma por polimerización de una mezcla de monómeros que contiene los monómeros (a), los monómeros (c), (met)acrilato de glicidilo y opcionalmente los monómeros (d) en las cantidades mencionadas para el polímero P1.

- 40 9. Dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la preparación del polímero P1 se realiza al menos en dos etapas, siendo la cantidad de monómero (b) en una primera etapa de polimerización superior a las cantidades de (met)acrilato de glicidilo y siendo la cantidad de monómero (b) en una etapa de polimerización posterior inferior a la cantidad de (met)acrilato de glicidilo.

- 45 10. Cinta adhesiva que presenta al menos una capa de soporte y está recubierta por una o ambas caras con al menos una dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones anteriores.

11. Cinta adhesiva según la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el peso aplicado de la dispersión de adhesivo de contacto, basado en el contenido de sólidos, asciende a al menos 30 g/m^2 .

12. Cinta adhesiva según una de las dos reivindicación anteriores, **caracterizada porque** el material de la capa de soporte se selecciona de polietileno, polipropileno orientado, poli(tereftalato de etileno), espuma de PE y espuma de

poliuretano, y/o la cinta adhesiva presenta al menos una capa protectora desprendible que reviste la capa de adhesivo.

13. Uso de una dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de artículos autoadhesivos.

- 5 14. Uso de una dispersión de adhesivo de contacto según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de una cinta adhesiva según una de las reivindicaciones 10 a 12 para la fijación de componentes, particularmente en la construcción de automóviles, para artículos electrónicos o en aplicaciones de construcción.