

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 050**

51 Int. Cl.:

C09J 7/38 (2008.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 133/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2013 PCT/EP2013/051188**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2013 E 13701075 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2812407**

54 Título: **Dispersión polimérica acuosa que puede aplicarse como fijador para adhesivos y puede prepararse mediante polimerización en emulsión a base de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C20**

30 Prioridad:

06.02.2012 EP 12153979

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

21.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS y
GROSS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 755 050 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 polimérica acuosa que puede aplicarse como fijador para adhesivos y puede prepararse mediante polimerización en emulsión a base de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C20

5 La invención se refiere a una dispersión acuosa de adhesivo que contiene un polímero adhesivo dispersado en agua y al menos un polímero fijador dispersado en agua con bajo peso molecular que tiene una determinada temperatura de transición vítrea, que puede prepararse mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos un regulador de peso molecular hecho de una mezcla de monómeros que contiene (met)acrilatos de alquilo de C1 a C20, monómeros ácidos y opcionalmente compuestos aromáticos de vinilo y otros monómeros. La invención también se refiere a usos de la dispersión, para. Como adhesivo para adhesivos, por ejemplo, para la fabricación de
10 etiquetas adhesivas, películas adhesivas o cintas adhesivas o für adhesivos de suelos.

En el caso de pegamentos se desea, tanto una buena adherencia al sustrato (adhesión), como también una resistencia interna suficiente en la capa adhesiva (cohesión). La adhesión y la cohesión son propiedades de aplicación industrial opuestas. Las medidas que causan un mejoramiento en la adhesión generalmente dan como resultado un deterioro de la cohesión al mismo tiempo y viceversa. Si bien muchos polímeros adhesivos tienen una cohesión suficientemente alta, no obstante, no tienen una adhesión suficiente. Agregando los llamados fijadores (taquificantes) puede aumentarse de manera ostensible la adhesión de las composiciones adhesivas. Los fijadores son aditivos poliméricos para polímeros adhesivos o generalmente para elastómeros que aumentan su autoadhesión (pegajosidad, autoadhesividad, autoadherencia), de modo que se adhieren firmemente a las superficies después de aplicar una breve y leve fuerza de compresión. Los fijadores empleados habitualmente son, entre otros, aquellos a base de resinas naturales, oligómeros de terpeno, resinas de cumarona-indeno, resinas alifáticas-petroquímicas y resinas fenólicas modificadas. En las resinas de fuentes naturales puede ser problemático la disponibilidad y el precio de por sí fluctuantes. En las resinas sintéticas, que han de ser capaces de usarse como fijadores para dispersiones acuosas de polímeros adhesivos, una buena miscibilidad molecular de una cantidad parcial o de la cantidad total en la película adhesiva seca es tan importante como una compatibilidad con las dispersiones poliméricas acuosas. Una buena miscibilidad en películas poliméricas se ve favorecida por un peso molecular que sea tan bajo como sea posible. En el caso de polímeros u oligómeros fijadores es problemático que para lograr pesos moleculares bajos en la preparación tienen que usarse cantidades relativamente altas de reguladores de peso molecular. Esto puede conducir a un contenido relativamente alto de monómeros residuales no polimerizados, lo cual, por una parte, frecuentemente no es deseado en cuanto a aspectos de seguridad del producto y, por otra parte, al igual que un peso molecular demasiado bajo del polímero, puede tener un efecto muy plastificante (o de ablandamiento) en los polímeros adhesivos, lo cual puede conducir a un deterioro indeseablemente severo de la cohesión. Un uso de poliácridatos con bajo peso molecular en calidad de fijadores para formulaciones de adhesivos se menciona, por ejemplo, en la publicación WO 2005/047342. Un producto comercial de este tipo es, por ejemplo, Acronal® A107 (denominación más antigua: Acronal® 7 D). Las formulaciones adhesivas preparadas con este tienen una buena pegajosidad y adhesión. Para algunas aplicaciones, no obstante, son demasiado "blandas"; es decir que la cohesión no es suficiente.

La publicación US 2002/055587 A1 describe aditivos poliméricos de bajo peso molecular para composiciones adhesivas. Los aditivos son fijadores si la temperatura de transición vítrea es de al menos 0 °C o superior. Si la temperatura de transición vítrea es inferior a 0 °C, los aditivos son plastificantes (ablandadores).

40 La publicación EP 1 829 947 describe películas adherentes con una capa de adhesivo que se prepara a partir de una composición que contiene una combinación de un copolímero de acrílico de alto peso molecular (Mw de 400 000 a 900 000), dispersable en agua y un compuesto acrílico de bajo peso molecular (Mw de 5000 a 250 000) dispersable en agua.

45 La publicación JP S63-241084 A describe emulsiones adhesivas que contienen una combinación de (A) un copolímero de (met)acrilato con una temperatura de transición vítrea de menos de o igual a -55 °C y un peso molecular Mn de 110 000 a 500 000, (B) un copolímero de (met)acrilato con una temperatura de transición vítrea de más de o igual a -55 °C y un peso molecular Mn de 10000 a 100000 y (C) un fijador termoplástico.

Fue objetivo de la presente invención proporcionar sustancias adecuadas como fijadores para dispersiones adhesivas acuosas con las cuales pudieran optimizarse las propiedades adhesivas de los adhesivos, principalmente para artículos auto adhesivos tales como etiquetas adhesivas, películas adhesivas o cintas adhesivas, así como adhesivos de suelos. Además de una buena adhesión, al mismo tiempo, principalmente ha de lograrse una cohesión tan buena como sea posible. Por consiguiente, se han encontrado las dispersiones poliméricas acuosas descritas más detalladamente más adelante a base de determinados polímeros de acrilato, sintéticos, de bajo peso molecular.

55 Es objeto de la invención una dispersión adhesiva acuosa que contiene al menos un polímero adhesivo dispersado en agua y al menos un polímero fijador dispersado en agua, en donde el polímero fijador es un polímero con un peso molecular promedio de peso de menos de 50000 y una temperatura de transición vítrea de más de o igual a -40 °C a menos de o igual a 0 °C, de preferencia de más de o igual a -35°C, a menos de o igual a 0 °C, que puede

prepararse mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos un regulador de peso molecular y que puede prepararse a partir de una mezcla de monómeros que contiene

(a) al menos 40 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C1 a C20,

(b) 0 a 30 % en peso de al menos un compuesto aromático de vinilo,

5 (c) al menos 0,1 y hasta 7 % en peso de al menos un monómero ácido,

(d) 0 a 50 % en peso de otros monómeros,

en donde los datos de las cantidades de monómeros respectivamente se refieren a la suma de todos los monómeros, en cuyo caso la temperatura de transición vítrea teórica del polímero fijador, calculada para una polimerización sin regulador de peso molecular, es de más de -25°C y el al menos un regulador de peso molecular es un compuesto orgánico que contiene azufre en forma enlazada y el regulador de peso molecular se emplea en una cantidad de al menos 1 parte en peso por 100 partes en peso de monómeros. La dispersión según la invención contiene como componente esencial un polímero que puede prepararse mediante polimerización en emulsión; entonces, el polímero dispersado es un producto polimerizado en emulsión. La denominación "producto polimerizado" comprende en lo sucesivo tanto polímeros (de bajo peso molecular), como también oligómeros.

15 Los productos polimerizados pueden prepararse mediante polimerización convencional en emulsión usando cantidades extraordinariamente altas de reguladores. Las dispersiones de fijador obtenidas de esta manera pueden mezclarse luego, en calidad de componente de mezcla, con polímeros adhesivos para dar lugar a dispersiones de pegamentos. En lugar del uso en calidad de componente de mezcla, las dispersiones de fijador también pueden prepararse mediante una operación por etapas in situ después de la polimerización en emulsión de una dispersión de pegamento en presencia de un polímero adhesivo.

20 En lo sucesivo se usa la designación (met)acrilato y designaciones similares como una notación abreviada para "acrilato o metacrilato".

Un pegamento es un adhesivo cuya película fraguada permanece en estado seco permanentemente pegajosa y capaz de adherirse a temperatura ambiente (20 °C). El pegado sobre sustratos se efectúa inmediatamente mediante una ligera presión por contacto. Una dispersión de pegamento es una composición que contiene un polímero dispersado en agua o en medio acuoso con propiedades de pegado por presión.

Un polímero adhesivo en el sentido de la invención es un polímero con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -60°C a -20 °C.

30 La temperatura de transición vítrea de polímeros puede determinarse mediante Calorimetría de barrido diferencial (calorimetría de barrido diferencial) (ASTM 3418/82, 20 K/min, llamada temperatura de punto medio ("midpoint temperature")).

Un fijador (taquificante) es un aditivo polimérico u oligomérico para polímeros adhesivos o, en general, para elastómeros, el cual eleva su autoagresión (pegajosidad, auto-pegajosidad, auto-adherencia), de modo que se adhieren firmemente sobre superficies después de una presión ligera, breve.

35 El material polimerizado adecuado como fijador está compuesto en al menos 40% en peso, principalmente de 60 a 99,9 % en peso o de 60 a 99,7 % en peso o de 70 a 98 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C1 a C20. Se prefieren acrilatos de alquilo de C1 a C10, y metacrilatos de alquilo de C1 a C10. Monómeros adecuados son, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Muy particularmente se prefieren acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo.

45 El material polimerizado adecuado como fijador puede componerse opcionalmente de compuestos aromáticos de vinilo. Los monómeros aromáticos de vinilo (b) pueden emplearse en cantidades de 0 a 30 % en peso, principalmente de 0,5 a 25 % en peso o de 2 a 20 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros. Se prefieren compuestos aromáticos de vinilo hasta con 20 átomos de C. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración viniltolueno, alfa- y para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.

50 El material polimerizado adecuado como fijador está formado en al menos 0,1 % en peso y hasta 7 % en peso, de modo particularmente preferido 0,2 a 7 % en peso, de modo muy particularmente preferido 0,5 a 7 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de monómeros ácidos. Los monómeros ácidos son monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, los cuales presentan al menos un grupo ácido. Monómeros ácidos son, por ejemplo, ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y ácido vinilofosfónico. Como ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados se emplean preferentemente ácidos mono- y dicarboxílicos alfa,beta-monoetilénicamente insaturados que presentan 3 a 6

átomos de C en la molécula. Ejemplos de estos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido viniloacético, y ácido viniloláctico. Como ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados son adecuados, por ejemplo, ácido vinilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo. Los monómeros ácidos se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido viniloacético, ácido viniloláctico, ácido vinilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo y mezclas de estos monómeros. Particularmente se prefieren ácido acrílico y ácido metacrílico y sus mezclas.

El material polimerizado adecuado como fijador (taquificante) puede componerse opcionalmente de otros monómeros (d), distintos de los monómeros (a) a (c). Los otros monómeros (d) se emplean preferentemente en cantidades de 0 a 50 % en peso, principalmente de 0,1 a 40 % en peso, o de 1 a 30 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros. Los otros monómeros (d) pueden seleccionarse de (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1 a C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Ésteres de vinilo 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, de preferencia, acetato de vinilo. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter de vinilmetilo o éter de vinilisobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefinicos pueden mencionarse etileno, propileno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros particularmente se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1-C10 y (met)acrilamida, así como mezclas de estos monómeros.

En una forma de realización de la invención, el material polimerizado puede prepararse a partir de una mezcla de monómeros que contiene

(a) 60 a 99,7 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C1 a C10,

(b) 0 a 30 % en peso de estireno

(c) 0,2 a 7 % en peso de al menos un monómero ácido seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico,

(d) 0,1 a 30 % en peso de otros monómeros seleccionados de (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1 a C10 y acetato de vinilo,

en donde los datos de las cantidades de monómero se refieren respectivamente a la suma de todos los monómeros.

El material polimerizado se prepara en presencia de al menos un regulador de peso molecular para lograr el peso molecular bajo según la invención. La cantidad de regulador de peso molecular empleado se ajusta aquí de modo que la masa molar promedio de peso sea inferior a 50000, preferentemente de 1500 a 45000 o de 2000 a 20000. Cantidades típicas de regulador de peso molecular son al menos 1 parte en peso, de preferencia más de 1 parte en peso, por ejemplo, 2 a 30 partes en peso por 100 partes en peso de monómeros.

Los reguladores de peso molecular son en general compuestos de bajo peso molecular con un peso molar inferior a 2000, principalmente inferior a 1000 g/mol. Los reguladores de peso molecular son compuestos orgánicos que contienen azufre en forma enlazada, principalmente compuestos con un grupo tiol o sulfuro tales como mercaptanos de alquilo, ácidos tiocarboxílicos, ésteres de ácidos tiocarboxílicos, mercaptoalcoholes, mercaptoalquiltrialcoxisilanos, tioglicoles, sulfuros de dialquilo, sulfuros de diarilo, disulfuros de dialquil o tiourea. Ejemplos son mercaptano de ter-butilo, mercaptano de ter.-dodecilo, éster etilhexílico de ácido tioglicólico, mercaptoetanol, mercaptopropiltrimetoxisilano, tioglicol, etiltioetanol, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de di-n-octilo, sulfuro de difenilo, disulfuro de diisopropilo, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptopbutanol, ácido tioglicólico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, ácido tioacético y tiourea. El regulador de peso molecular se selecciona preferentemente del grupo compuesto por mercaptano de ter.-dodecilo, mercaptano de n-dodecilo y tioglicolato de (2-etilhexilo). Particularmente se prefiere tioglicolato de (2-etilhexilo) (EHTG).

El tipo y las cantidades de los monómeros y del al menos un regulador de peso molecular se ajustan de modo que la temperatura de transición vítrea (Tg) del material polimerizado sea superior o igual a -40 °C, de preferencia superior o igual a -35°C, hasta inferior o igual a 0 °C. Esta es la Tg realmente medible que puede desviarse de la Tg teórica que puede calcularse con la llamada ecuación de Fox. La Tg teórica del material polimerizado, calculada con la ecuación de Fox para una polimerización sin regulador de peso molecular, es superior a -25°C. Además, se prefiere que la Tg teórica, calculada con la ecuación de Fox, sea superior a la Tg del material polimerizado que se ha medido realmente. De manera particularmente preferida, la diferencia de Tg teórica menos Tg real es superior a 3°C, principalmente superior a 5°C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante calorimetría de

barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry) (por ejemplo, ASTM 3418/82, 20 K/min, llamada "temperatura de punto medio").

La T_g teórica puede calcularse por medio de la ecuación de Fox. Aquí, la temperatura de transición vítrea T_g teórica significa el valor límite de la temperatura de transición vítrea al cual tiende esta con un peso molecular creciente. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de materiales polimerizados mezclados, a lo sumo reticulados débilmente, se aplica en una buena aproximación

$$1/T_g = x^1/T_{g^1} + x^2/T_{g^2} + \dots x^n/T_{g^n},$$

en donde x¹, x², ..., xⁿ significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ son las temperaturas de transición vítrea de los materiales polimerizados compuestos respectivamente sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se exponen, 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 constituyen, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

La preparación de los materiales polimerizados puede efectuarse mediante polimerización en emulsión; se trata entonces de materiales polimerizados en emulsión donde los monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por radicales libres, mencionados antes se polimerizan en agua mediante polimerización en emulsión iniciada por radicales libres. Para apoyar la dispersión de los monómeros en el medio acuoso, pueden usarse los coloides de protección y/o emulsionantes empleados habitualmente como agentes de dispersión.

Una descripción detallada de coloides de protección adecuados se encuentra en Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie [Procedimientos de la química orgánica], tomo XIV/1, Makromolekulare Stoffe [Sustancias macromoleculares], editorial Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 a 420. Como emulsionantes se toman en consideración sustancias tensioactivas tanto aniónicas, catiónicas, como también no iónicas, cuyo peso molecular promedio de número habitualmente se encuentra por debajo de 1500 g/mol, mientras que el peso molecular promedio de número de los coloides de protección se encuentra por encima de 2000 g/mol, por ejemplo, de 2000 a 100000 g/mol, principalmente de 5000 a 50000 g/mol. Preferentemente se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos en calidad de sustancias tensioactivas. Emulsionantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes grasos de C₈ a C₃₆ etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, mono-, di- y tri- alquil(de C₄ a C₁₂)/fenoles etoxilados con un grado de etoxilación de 3 a 50, sales de metal alcalino de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, sales de metal alcalino y amonio de sulfatos de alquilo de C₈ a C₁₂, sales de metal alcalino y amonio de ácidos alquilo (de C₁₂ a C₁₈)/sulfónico y sales de metal alcalino y amonio de ácidos alquilarilo(de C₉ a C₁₈)/sulfónico. Emulsionantes catiónicos son, por ejemplo, compuestos con al menos un grupo de amino o de amonio y al menos un grupo de C₈-C₂₂. Si se usan emulsión antes y/o coloides de protección en calidad de adyuvante para dispersar los monómeros, las cantidades usadas de los mismos es, por ejemplo, de 0,1 a 5 % en peso, con respecto a los monómeros. Nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax® A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25. la sustancia tensioactiva se usa habitualmente en cantidades de 0,1 a 10 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse.

En la polimerización en emulsión habitualmente se usan iniciadores hidrosolubles para la polimerización de los monómeros por radicales libres. Iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxidisulfúrico, por ejemplo, peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo, hidroperóxido de ter.-butilo. También son adecuados los llamados sistemas iniciadores por reducción-oxidación (redox). Los sistemas iniciadores redox se componen de al menos un agente de reducción casi siempre inorgánico y un agente de oxidación inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata, por ejemplo, de los iniciadores ya mencionados anteriormente para la polimerización en emulsión. Los componentes de reducción son, por ejemplo, sales de metal alcalino del ácido sulfuroso como, por ejemplo, sulfito de sodio, hidrógeno-sulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso, tales como disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de agredidos alifáticos y cetona tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse con el uso conjunto de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico puede presentarse en diferentes grados de oxidación. Los sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de ter.-butilo/Na-ácido hidroximetanosulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. Los compuestos mencionados se emplean generalmente en forma de soluciones acuosas, en cuyo caso la concentración inferior se determina por la cantidad de agua justificable en la

dispersión y la concentración superior se determina por la solubilidad de compuesto en cuestión en agua. En general, la concentración es de 0,1 a 30 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 1,0 a 10 % en peso, con respecto a la solución. La cantidad de los iniciadores es en general de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso, con respecto a los monómeros que van a polimerizarse. También pueden usarse varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión se efectúa por lo regular a 30 a 130, de preferencia 50 a 90°C. el medio de polimerización puede componerse, tanto sólo de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con esta, tales como metanol, etanol o tetrahidrofurano. preferentemente se usa sólo agua. En la polimerización también puede estar presente, por ejemplo, una semilla de polímero para un ajuste mejor del tamaño de la partícula.

El tipo y la manera en las cuales el iniciador se adiciona al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres es conocido por el especialista medianamente versado. Puede cargarse inicialmente de manera completa en el recipiente de polimerización, como también de manera continua o por etapas a medida de su consumo en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales libres. En particular esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, como también de la temperatura de polimerización. De preferencia, se carga inicialmente una parte y el resto se introduce a la zona de polimerización a medida que se consume. El regulador de peso molecular también puede cargarse inicialmente en parte, total o parcialmente durante la polimerización o se adiciona al final de la polimerización.

Los monómeros se agregan de preferencia de modo continuo al menos parcialmente durante la polimerización. En parte, los monómeros también pueden cargarse inicialmente en el recipiente de polimerización antes del comienzo de la polimerización. De preferencia, máximo 30% en peso de la cantidad total de los monómeros, de modo particularmente preferido máximo 20% en peso, de modo muy particularmente preferido máximo 10% en peso de los monómeros se cargan inicialmente en el recipiente de polimerización. Los monómeros restantes, es decir de preferencia al menos 70 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 80 % en peso, de modo muy particularmente preferido al menos 90 % en peso se agregan continuamente durante la polimerización. En una forma particular de realización, no se cargan inicialmente monómeros, es decir que la cantidad total de los monómeros se maneja durante la polimerización. Los componentes individuales pueden agregarse al reactor durante el procedimiento de suministro desde arriba, en el lado o desde abajo a través de la base del reactor.

Para retirar los monómeros residuales también es posible agregar más iniciador (desodorificación química) después del final de la propia polimerización en emulsión, es decir, después de la conversión de todos los monómeros. Durante la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero por lo regular con contenidos de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso. el material polimerizar preparado de esta manera se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaños de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. en el caso de distribución mono modal de tamaños de partícula, el tamaño de partícula medio de las partículas poli métricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferentemente de menos de 400 nm, principalmente menos de 300 nm. De manera particularmente preferida, el tamaño medio de partículas se encuentra entre 140 y 300 nm. por tamaño medio de partícula se entiende aquí el valor d_{50} de la distribución de tamaños de partícula, es decir 50% en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula más pequeño que el valor d_{50} . La distribución de tamaños de partícula puede determinarse de manera conocida con la ultracentrífuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). En el caso de distribución bi- o multimodal de tamaños de partícula, el tamaño de partícula puede ser hasta de 1000 nm. El valor de pH de la dispersión de polímero se ajusta preferentemente a un pH superior a 4,5, principalmente a un valor de pH entre 5 y 8.

También es objeto de la invención una dispersión de adhesivo, es decir una dispersión acuosa que se caracteriza porque adicionalmente al material polimerizar con bajo peso molecular antes descrito, contiene al menos un polímero adhesivo dispersado. El polímero adhesivo tiene un peso molecular promedio de peso más grande que el material polimerizar de bajo peso molecular. Un polímero adhesivo en el sentido de la invención es un polímero con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -60°C a -20 °C. De preferencia, la temperatura de transición vítrea del material polimerizado es superior a la temperatura de transición vítrea del polímero adhesivo, principalmente en al menos 1 °C o en al menos 2 °C más alta.

En la dispersión de adhesivo, el polímero adhesivo está contenido en cantidades preferentemente de 60 a 95 % en peso, principalmente de 70 a 90 % en peso y el material polimerizar con bajo peso molecular está contenido en cantidades de 5 a 40 % en peso, principalmente de 10 a 30 % en peso, en donde las indicaciones de cantidades se refieren respectivamente al contenido de sólidos.

Los polímeros adhesivos pueden ser polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de compuestos (monómeros) etilénicamente insaturados o pueden ser polímeros que pueden obtenerse mediante policondensación, tales como, por ejemplo, poliuretanos. El polímero adhesivo se compone preferentemente en al menos 40 % en peso o en al menos 60 % en peso, o en al menos 80 % en peso, de modo particularmente preferido en al menos 90 % en peso de los llamados monómeros principales. Los monómeros principales se seleccionan preferentemente de (met)acrilatos de alquilo de C1-C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos definido hasta con 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados,

haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Polímeros adhesivos adecuados son principalmente poli(met)acrilatos, con polímero de etileno/acetato de vinilo, poliuretanos, resinas de poliamida, poliésteres saturados, poliolefinas, copolímeros en bloques de estireno/butadieno, copolímeros en bloques de estireno/isopreno, poliimidias, PVC y polivinilpirrolidona .

Polímeros adhesivos preferidos son polímeros de (met)acrilatos y polímeros de acetato de vinilo. Los polímeros de (met)acrilato se forman a partir de al menos un monómero de (met)acrilato que puede copolimerizarse con otros monómeros. Los polímeros de acetato de vinilo se forman a partir de al menos un monómero de acetato de vinilo que puede copolimerizarse con otros monómeros, por ejemplo, copolímero de etileno/acetato de vinilo. Monómeros adecuados son, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo de alquilo de C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente también son adecuadas mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (me)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración vinilotolueno, α - y p-metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilnitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter de vinilmetilo o éter de vinilisobutilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. Hidrocarburos adecuados con 4 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos son, por ejemplo, butadieno, isopreno y cloropreno. hidrocarburos con 2 a 4 átomos de C son, por ejemplo, etileno, propileno o buteno. Como monómeros principales se prefieren acrilatos de alquilo de C1 a C10 y metacrilatos de alquilo de C₁ a C10, principalmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C1 a C8 y compuestos aromáticos de vinilo, principalmente estireno y sus mezclas. Muy particularmente se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato den n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, estireno, así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero adhesivo puede contener otros monómeros, por ejemplo, monómeros ácidos, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1-C10 o (met)acrilamida. como otros monómeros pueden mencionarse, además, mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilatos de aminoalquilo como, por ejemplo, (met)acrilato de 2-aminoetilo. Los grupos alquilo presentan preferentemente de 1 a 20 átomos de C. Como otros monómeros pueden mencionarse también monómeros reticulantes. los otros monómeros se emplean en general en cantidades inferiores, su fracción se encuentra en total preferentemente por debajo de 10 % en peso, principalmente por debajo de 5 % en peso.

Polímeros adhesivos preferidos de la composición adhesiva son polímeros de acrilato o metacrilato los cuales están formados, aparte de los monómeros de éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico, demo números con grupos ácidos. Los monómeros con grupos ácidos están contenidos preferentemente en al menos 0,1 % en peso, por ejemplo, 0,1 a 15 % en peso, preferentemente en cantidades de 0,1 a 5, de modo particularmente preferido 0,2 a 4, de modo muy particularmente preferido 0,5 a 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros. monómeros con grupos ácidos son, por ejemplo, monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los grupos ácidos pueden estar presentes en forma de sus sales.

La preparación de los polímeros adhesivos polimerizados por radicales libres puede efectuarse mediante polimerización en emulsión de manera análoga a la preparación de los materiales polimerizado de bajo peso molecular. Para la preparación de la dispersión adhesiva puede mezclarse una dispersión acuosa que no contiene polímero adhesivo, pero que contiene material polimerizado de bajo peso molecular, con una dispersión acuosa que contiene polímero adhesivo. En una forma preferida de realización de la invención, el material polimerizado con bajo peso molecular antes descrito se prepara in situ en presencia del al menos un polímero adhesivo dispersado en agua.

La dispersión adhesiva según la invención es preferentemente una dispersión de adhesivo por contacto y puede contener aditivos. Los aditivos se seleccionan, por ejemplo, de materiales de relleno, colorantes, auxiliares de flujo, espesantes, preferentemente espesantes asociativos, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes, protectores de UV y opcionalmente otros fijadores (taquificantes). Sin embargo, de preferencia no se encuentran contenidos otros fijadores. Para un mejor un merecimiento de superficies, las dispersiones adhesivas pueden contener principalmente adyuvantes de un merecimiento, por ejemplo, etoxilados de alcohol graso, etoxilados de alquilfenol, ésteres de ácido sulfosuccínico, etoxilados de nonilfenol, sulfonatos de polioxietileno/propileno o de sodio-dodecilo. La cantidad es en general de 0,05 a 5 partes en peso, principalmente 0,1 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero (sólido).

También es objetivo de la invención el uso de la dispersión acuosa para la fabricación de etiquetas adhesivas, películas adhesivas o cintas adhesivas, por ejemplo, cintas adhesivas para fijar componentes, principalmente en la construcción de coches, en los artículos electrónicos o en aplicaciones de construcción adhesivos de suelos.

También son objeto de la invención artículos auto adhesivos que pueden obtenerse mediante recubrimiento de un material de soporte con una dispersión acuosa según la invención que contiene al menos un polímero adhesivo.

5 Las dispersiones adhesivas según la invención pueden usarse para la fabricación de artículos adhesivos o artículos autoadhesivos. El artículo adhesivo obedece a una etiqueta. Una etiqueta preferida es una etiqueta de papel auto adhesiva una etiqueta de película, en cuyo caso el adhesivo se aplica sobre papel o sobre una película como material de soporte. El artículo adhesivo puede ser una cinta adhesiva, en cuyo caso el adhesivo se aplica sobre un material de soporte con forma de cinta. El material de soporte de la cinta adhesiva puede ser tejidos, no tejidos, películas, papel, fieltro, espumas y co-extrudidos o combinaciones de los mismos. Campos de aplicación son cintas adhesivas sin soporte, de un lado y de doble lado, cintas adhesivas medicinales, cintas adhesivas de embalaje, 10 cintas de bobinas de cable, cintas para tendido de alfombras, cintas adhesivas para montaje, cintas adhesivas para fijar membranas para reforzar techos, materiales de soporte equipados de modo autoadhesivo como, por ejemplo, espumas, planchas de bitumen y similares.

15 Para la fabricación de artículos adhesivos puede aplicarse una capa adhesiva sobre el material de soporte de manera habitual, por ejemplo, por medio de rodillos, raspador, untando, etc. En el caso del uso de una dispersión adhesiva acuosa, el agua puede retirarse mediante secado, por ejemplo, 50 a 150°C. los sustratos recubiertos obtenido de esta manera se usan, por ejemplo, como artículos auto adhesivos tales como etiquetas, cintas adhesivas o películas. Para esto, los soportes pueden cortarse antes o después de aplicar el adhesivo a las cintas adhesivas, etiquetas o películas. Para el uso posterior, el lado recubierto con adhesivo por contacto de los sustratos se recubre con un papel de liberación, por ejemplo, con un papel siliconado.

20 También es objeto de la invención una cinta adhesiva que presenta al menos una capa de soporte y está recubierta por uno o por ambos lados con al menos una dispersión adhesiva según la invención. Materiales de soporte preferidos para la fabricación de cintas adhesivas son polietileno (PE), polipropileno orientado (PPO), politereftalato de etileno (PET), espumas de PE y espuma de poliuretano (espuma de PU).

25 Para la fabricación de cintas adhesivas el contenido de sólidos referido al peso de aplicación de la dispersión adhesiva por contacto es preferentemente de al menos 20 g/m² o de al menos 30 g/m², por ejemplo, de 60 a 80 g/m².

Una forma de realización de la invención es una cinta adhesiva en la cual el material de la capa de soporte se selecciona de PE, PPO, PET, espuma de PE o espumas de PU y/o la cinta adhesiva presenta al menos una capa protectora desprendible que cubre la capa adhesiva.

30 El artículo adhesivo puede ser una etiqueta de película o una película adhesiva, principalmente una película decorativa o una película protectora, en cuyo caso el adhesivo se aplica sobre una película polimerizado como material de soporte. Los artículos adhesivos son entonces preferentemente autoadhesivos y se componen en general de un material por el médico de soporte y una capa aplicada por un lado o por ambos lados, de preferencia, por un lado, del adhesivo. El material de soporte puede tratarse, por ejemplo, de películas poliméricas transparentes. 35 Las películas poliméricas transparentes pueden componerse, por ejemplo, de poliolefinas como el polietileno o el polipropileno, el cual puede estirarse de modo biaxial o monoaxial, poliésteres, politereftalato de etileno, policloruro de vinilo, poliestireno, poliamida. Principalmente son adecuados soportes transparentes, por ejemplo, de poliolefinas, principalmente polietileno o polipropileno orientado (PPO) o poliésteres. el grosor de película es por lo regular de no más de 0,5 mm, preferentemente de no más de 0,3 mm o no más de 0,2 mm. las películas de polietileno pueden 40 presentar, por ejemplo, un grosor de película de 70 a 130 micrómetros o de 80 a 130 micrómetros. Las películas de politereftalato de etileno pueden tener, por ejemplo, un grosor de película de 15 a 50 micrómetros o de 20 a 40 micrómetros. las películas de PPO pueden tener, por ejemplo, un grosor de película de 40 a 130 micrómetros o de 50 a 100 micrómetros. Las películas poli médicas transparentes tienen una transmisión de luz por lo regular de al menos 85%, preferentemente de al menos 88% o al menos 90%, medible, por ejemplo, según ASTM D 1003-07.

45 Las dispersiones acuosas de material polimerizado tienen características fijadoras muy buenas si se emplean en combinación con polímeros adhesivos y permiten la fabricación de artículos adhesivos con propiedades adhesivas muy buenas, principalmente con respecto a la combinación de una buena adhesión y una buena cohesión.

Ejemplos

Materias primas:

50 AS ácido acrílico
 MAS ácido metacrílico
 AM acrilamida
 MMA metacrilato de metilo
 nBA acrilato de n-butilo

VAc acetato de vinilo

EHTG tioglicolato de 2-etilhexilo

Ensayos de aplicación industrial:

5 Las dispersiones adhesivas por contacto fueron aplicadas sobre papel siliconado Laufenberg NSA 1370, secadas y transferidas a papel de etiquetas Herma (75 g/m², sin imprimado), de modo que se obtuvo una cantidad de aplicación de 18 g/m² del adhesivo secado. Después de un acondicionamiento de al menos 16 horas de los laminados en clima normal (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire) se determinó la resistencia a pelarse (adhesión), la resistencia a cortarse (cohesión) y el Quickstick (pegado rápido) a 23°C.

El soporte recubierto con el adhesivo fue cortado en tiras de ensayo de 25 mm de ancho.

10 a) Quickstick (pegado rápido)

Al determinar el quickstick (pegajosidad, también llamada loop tack) se determina la fuerza que debe oponer un adhesivo aplicado sobre un material de soporte mediante pegados impresión sobre un sustrato a una velocidad definida de desprendimiento de sustrato. El material de soporte es papel de etiqueta de 75 g/m², el sustrato es cartón. Del soporte recubierto con adhesivo se corta una tira de ensayo de 25 mm de anchura y 250 mm de longitud y se almacena durante al menos 16 horas en clima normal (23°C, 50 % de humedad relativa de aire). Los dos extremos de la tira de ensayo se doblan a aproximadamente 1 cm de longitud con el lado adhesivo hacia dentro. De la tira adhesiva se forma un bucle con el lado adhesivo hacia fuera, los dos extremos se juntan y se sujetan en la pinza superior de una máquina de ensayos de tracción. En la pinza inferior se sujeta el soporte del sustrato de ensayo y se pone el sustrato de ensayo. El bucle de la tira adhesiva se desplaza hacia abajo a través de la máquina de ensayos de tracción con una velocidad de 300 mm/minuto de modo que el lado adhesivo de la tira de ensayo se pega con el sustrato sin presión adicional. La máquina de ensayos de tracción se detiene e inmediatamente se desplaza hacia arriba nuevamente sin el borde inferior de la pinza superior se encuentra 40 mm por encima del sustrato. El dato del resultado de ensayo se efectúa en N/25 mm de anchura. Se lee el valor más alto de la indicación (Fmax) como una medida de la pegajosidad superficial. A partir de al menos dos resultados individuales se forma un valor medio.

b) Resistencia al corte (cohesión)

30 Para determinar la resistencia al corte se pegaron dos tiras de ensayo con un área pegada de 25 x 25 mm sobre una chapa de acero, se puso a rodar con un rodillo de 1 kg de peso 1 vez y después de 10 minutos se cargó con un peso de 1 kg colgante. La resistencia al corte (cohesión) fue determinada en clima normal (23°C; 50 % de humedad relativa del aire). La medida para la resistencia al corte es el tiempo en horas hasta la caída del peso. Se calculó respectivamente el promedio de al menos 3 mediciones.

c) Resistencia a pelarse (adhesión)

35 En la determinación de la resistencia a pelarse (adhesión) se pegó respectivamente una tira de ensayo de 25 mm de anchura sobre un espécimen de ensayo hecho de cartón y se puso a rodar con un rodillo de 1 kg de peso 1 vez. Entonces, se sujeta con un extremo en las mordazas superiores de un aparato de ensayos de extensión-tracción. Las tiras adhesivas se quitaron del área de ensayo a un ángulo de 180° con 300 mm/minuto, es decir que la tira adhesiva fue doblada y retirada en paralelo al espécimen de ensayo y se midió el esfuerzo de fuerza necesario para esto. La medida para la resistencia a pelarse fue la fuerza en N/25 mm, la cual resultó como un valor promedio de al menos dos mediciones. La resistencia a pelarse se determinó 1 minutos después del pegado. Después de este tiempo la fuerza de adhesión se formó completamente. Los procedimientos de ensayo corresponden esencialmente a los procedimientos de ensayo de Finat (FTM) No. 1, No. 8 y No. 9.

Ejemplos

45 Se prepararon dispersiones acuosas de material polimérico mediante polimerización en emulsión de los componentes descritos en la tabla 1 con las propiedades mencionadas en la tabla 1. En la polimerización en emulsión, además de respectivamente 1 parte en peso de Disponil® FES 77 (emocionante), se emplearon 0,2 partes en peso de Dowfax® 2A1, 0,4 partes en peso de persulfato de sodio (iniciador), 0,16 partes en peso de bisulfato de acetona y 0,1 partes en peso de hidroperóxido de ter-butilo. El contenido de sólidos se encontró en aproximadamente 52-56 % en peso. el valor de pH fue ajustado a aproximadamente 5-7.

50 Los ejemplos D1 a Dx son según la invención, los ejemplos V1 a Vx son ejemplos comparativos que no son según la invención.

ES 2 755 050 T3

Tabla 1: Componentes para la preparación de dispersiones de material polimerizado y sus propiedades; datos de cantidades en partes en peso

	V1	D1	D2	D3	V2	V3	D4
AS	-	-	-	-	-	-	-
MAS	1	1	1	1	1	1	1
MMA	49,5	49,5	49,5	49,5	79,5	79,5	79,5
Nba	49,5	49,5	49,5	49,5	19,5	19,5	19,5
EHTG	1	5	10	20	5	10	20
Mw	43400	8650	3960	2100	8220	4110	2110
Tg [°C]	13	-3	-18,4	-40,4	45	23,5	-12,1
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	14	14	14	14	63,3	63,3	63,3

¹⁾Temperatura de transición vítrea, calculada con la ecuación de Fox

Tabla 1 (continuación)

	D5	D6 ¹⁾	V4	V5
AS	5	-	-	-
MAS	-	1	1	1
MAS	40	9,5	9,5	9,5
nBA	55	89,5	89,5	89,5
EHTG	10	1	10	20
Mw		43100	4180	2090
Tg [°C]	-24	-39	-57	-67
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	7,6	-32,9	-32,9	-32,9

¹⁾ no es según reivindicaciones

Tabla 1 (continuación)

	V7	D7	V8	D8	V9	D9
AS	-	-	-	-	-	-
MAS	1	1	1	1	1	1
MMA	39,5	39,5	29,5	29,5	19,5	19,5
nBA	59,5	59,5	69,5	69,5	79,5	79,5
EHTG	0	1	0	1	0	1
Mw	210000	37300	280000	37000	242000	37300
Tg [°C]	1	-2	-11	-16	-24	-28
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	1	1	-12	-12	-23	-23

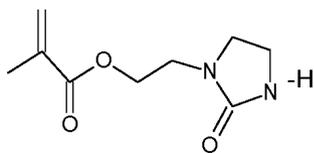
Tabla 1 (continuación)

	D10	D11	V10	D12	D13	V11
AS	5	5	5	5	5	5
VAc	-	-	-	10	10	10
MMA	45	45	45	35	35	35
nBA	50	50	50	50	50	50
EHGT	10	5	1	10	5	1
Mw	3950	7620	37100	3960	7500	36000
Tg [°C]	-19	-3	14	-25	-18	7
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	14	14	14	9	9	9

Tabla 1 (continuación)

	D14	D15	D16	D17	D18	D19	D20
MAS	1	1	1	1	1	1	1
HPA 6)	4						
UMA 2)	1	1	4				
GMA				1	4		
DAAM 4)						1	4
ADDH 5)						0,5	2
MMA	48	48	45	48	45	48	45
nBA	50	50	50	50	50	50	50
EHTG	10	10	10	10	10	10	10
Mw	4280	4260	4220	4260	4320	4320	4190
Tg [°C]	-23	-21	-20	-21	-21	-17	-19
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	10			13,1	12,6		

2) UMA = ureidometacrilato



5

3) GMA = metacrilato de glicidilo

4) N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-acrilamida

5) dihidrazida de ácido adípico

6) HPA = acrilato de hidroxipropilo

10

Tabla 1 (continuación)

	D21	D22	D23
AS			0,25
MAS	1	0,25	
AM		0,5	0,5
Estireno	10		
MMA	39	20,25	45
Nba	50	79	54,25
EHTG	10	1	10
Mw	4340	Cerca de 40000	Cerca de 15000
Tg [°C]	-23	-28	Cerca de -15
Tg según Fox ¹⁾ [°C]	13,4	-22	+ 7,5

Ejemplo comparativo V6

Como ejemplo comparativo V6 se usó el producto comercial Acronal® A 107. Este es un poliacrilato aniónico (copolímero de nBA y ácido (met)acrílico).

5 Tg: -46°C

Peso molecula medio de peso Mw = 148000 g/mol

Dispersiones adhesivas por contacto

10 Se prepararon dispersiones adhesivas por contacto a partir respectivamente de alrededor de 20 partes en peso de dispersiones D1 a D21 o dispersiones comparativas V1 a V11 como fijadores, cerca de 80 partes en peso de Acronal® V 215 como polímero adhesivo y 0,5 partes en peso de Lumiten® I-SC (humectante), en donde los datos de cantidades se refieren respectivamente al sólido contenido en las dispersiones respectivas.

Los resultados de ensayo sobre el quick stick, la resistencia al corte y la resistencia a pelarse se recopilan en la tabla 2.

Tabla 2: Resultados de ensayo quick stick, resistencia al corte y resistencia a pelarse

Usado	Quick stick Fmáx [N/25 mm]	Resistencia a corte [horas]	Resistencia a pelarse [N/25 mm]
V1	1,5	113	6,3
D1	3,4	63,5	10,8
D2	3,9	49,8	8,8
D3	6,9	20,6	8,8
V2	0,7	40	2,7
V3	1,0	> 130	2,5
D4	4,0	84,5	6,5
D5	4,3	33,9	10,3
D6	5,5	15,1	13,9
V4	5,2	6,7	10,3
V5	3,9	6,8	9,5

ES 2 755 050 T3

(continuación)

Usado	Quick stick Fmáx [N/25 mm]	Resistencia a corte [horas]	Resistencia a pelarse [N/25 mm]
V6	4,4	3,6	9,8
V7	2,8	96	5,0
D7	4,0	88	10,1
V8	3,0	98	6,3
V9	3,5	87	7,2
D9	5,9	20	14,1
D10	5,0	30	13,8
D11	2,9	56	11
V10	0,4	> 100	4,2
D12	4,9	30	12,4
D13	4,2	50	8,9
V11	1,4	>100	5,1
D14	4,6	20,1	14,4
D15	5,1	30,1	12,7
D16	4,9	54,3	15,3
D17	5,1	29,5	11,3
D18	4,5	31,2	13,5
D19	4,3	>120	12,5
D20	4,3	>120	11,3
D21	5,5	18	14,9
D22	5,8	26,6	17,9
D23	5,3	15,5	19,7

Los resultados muestran que para V1-V3 y para V7-V11 los valores de quick stick y de resistencia a pelarse son muy bajos. Para V4, V5 y V6, los valores de resistencia al corte son muy bajos. Se desean aquí valores de resistencia al corte de al menos 15 horas, preferentemente de al menos 20 horas.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de adhesivo que contiene al menos un polímero adhesivo dispersado en agua y al menos un polímero fijador (taquificante) dispersado en agua, en donde el polímero fijador es un material polimerizado con un peso molecular promedio de peso de menos de 50000 y una temperatura de transición vítrea, medida mediante calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry) según la norma ASTM 3418/82 en forma de temperatura de punto medio a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, de más de o igual a -40 °C hasta menos de 0 °C, que puede prepararse mediante polimerización en emulsión en presencia de al menos un regulador de peso molecular y puede prepararse a partir de una mezcla de monómeros que contiene
- 5 (a) al menos el 40 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C1 a C20,
- 10 (b) del 0 al 30 % en peso de al menos un producto aromático de vinilo,
- (c) al menos el 0,1 % en peso y hasta el 7 % en peso de al menos un monómero ácido,
- (d) del 0 al 50 % en peso de otros monómeros,
- en donde las indicaciones de cantidades de monómero se refieren en cada caso a la suma de todos los monómeros, en donde la temperatura de transición vítrea teórica del polímero fijador, calculada para una polimerización sin regulador de peso molecular es superior a -25°C,
- 15 y en donde el al menos un regulador de peso molecular es un compuesto orgánico que contiene azufre en forma enlazada y el regulador de peso molecular se emplea en una cantidad de al menos 1 parte en peso por 100 partes en peso de monómeros.
2. Dispersión según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el peso molecular promedio en peso del material polimerizado es de 1500 a 45000.
- 20 3. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros (a) se emplean en una cantidad del 60 al 99,9 % en peso y se seleccionan de uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C1 a C10.
4. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros (b) se seleccionan de vinilotolueno, alfa-metilestireno, para-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.
- 25 5. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los monómeros ácidos (c) se emplean en una cantidad del 0,1 al 7 % en peso y se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido viniloacético, ácido viniloláctico, ácido vinilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido acrilamidometilpropanosulfónico, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo y mezclas de estos monómeros.
- 30 6. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los otros monómeros (d) se emplean en una cantidad del 0,1 al 40 % en peso y se seleccionan de (met)acrilato de hidroxialquilo de C1 a C20, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, (met)acrilamida o mezclas de estos monómeros.
- 35 7. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el material polimerizado puede prepararse a partir de una mezcla de monómeros que contiene
- (a) del 60 al 99,7 % en peso de al menos un (met)acrilato de alquilo de C1 a C10,
- (b) del 0 al 30 % en peso de estireno
- 40 (c) del 0,2 al 7 % en peso de al menos un monómero ácido seleccionado de ácido acrílico y ácido metacrílico,
- (d) del 0,1 al 30 % en peso de otros monómeros seleccionados de (met) acrilato de hidroxialquilo de C1 a C10 y acetato de vinilo,
- en donde las indicaciones de las cantidades de monómero se refieren en cada caso a la suma de todos los monómeros.
- 45 8. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el regulador de peso molecular se selecciona del grupo compuesto por mercaptano de ter-dodecilo, mercaptano de n-dodecilo y tioglicolato de 2-etilhexilo.
9. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero adhesivo está contenido en cantidades del 60 al 95 % en peso y el material polimérico de bajo peso molecular está contenido en

cantidades del 5 al 40 % en peso, en donde las indicaciones de cantidad se refieren en cada caso al contenido de sólidos.

- 5 10. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la temperatura de transición vítrea del material polimerizado es superior a la temperatura de transición vítrea del polímero adhesivo, en donde las temperaturas de transición vítrea se miden mediante calorimetría de barrido diferencial de acuerdo con la norma ASTM 3418/82 en forma de temperatura de punto medio a una velocidad de calentamiento de 20 K/min.
11. Dispersión según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el material polimerizado de bajo peso molecular se prepara mediante un procedimiento por etapas in situ en presencia del polímero adhesivo.
- 10 12. Procedimiento para la preparación de la dispersión que contiene polímero adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado o bien porque una dispersión acuosa del polímero fijador, que no contiene polímero adhesivo, se mezcla con una dispersión acuosa que contiene un polímero adhesivo, o bien porque el polímero adhesivo se prepara en presencia de un polímero adhesivo dispersado en agua.
13. Uso de la dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de etiquetas adhesivas, películas adhesivas o cintas adhesivas.
- 15 14. Artículo autoadhesivo que puede obtenerse mediante recubrimiento de un material de soporte con una dispersión que contiene polímero adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 11.
15. Uso de la dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11 para adhesivos de suelos.