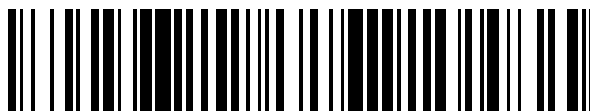


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 078**

51 Int. Cl.:

C09J 133/08 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2017** E 17000368 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019** EP 3372649

54 Título: **Composición polimérica polimodal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2020

73 Titular/es:

ORGANIK KIMYA SANAYI VE TIC. A.S. (100.0%)
Organik Building Mimar sinan mahallesi Cendere
Yolu No: 146 34075 KEMERBURGAZ/EYUP,
ISTANBUL, TR

72 Inventor/es:

AKARSU DÜLGAR, CANSU;
PEREZ LORENZO, GUILLERMO;
TEMELKAYA BILGIN, ECEM y
ALTINOK, SIBEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 763 078 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

Composición polimérica polimodal

La presente invención se refiere a una composición polimérica polimodal que tiene partículas tanto homogéneas como heterogéneas formadas por polimerización radicalaria en emulsión de principalmente monómeros de tipo éster del ácido acrílico con alcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, en la que los homopolímeros de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea (Tg) inferiores a -15 °C. La composición polimérica está compuesta de al menos dos poblaciones diferentes de partículas, que difieren en el valor del tamaño medio de partículas en al menos un factor de 2. En consecuencia, las dos poblaciones diferentes de partículas de polímero en la composición polimérica se diferencian en cuanto al tamaño y la composición monomérica de las partículas. La composición polimérica tiene una excelente adherencia en sustratos de baja energía superficial tales como polietileno de alta densidad y de baja densidad y tiene una resistencia mejorada frente al blanqueamiento por agua lo cual es una especificación requerida en aplicaciones de etiquetas en forma de película. La presente invención se refiere también a un procedimiento multietapa para producir dicha composición polimérica polimodal que tiene partículas tanto homogéneas como heterogéneas formadas por polimerización radicalaria en emulsión de monómeros principalmente de tipo éster del ácido acrílico con alcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono.

Los adhesivos sensibles a la presión de base acuosa se producen de manera convencional mediante la técnica de polimerización en emulsión que es bien conocida en la técnica y proporcionan una serie de ventajas frente a otros adhesivos a base de disolvente, como facilidad de aplicación, bajo coste de fabricación y el hecho de no incluir compuestos orgánicos volátiles. Se pueden emplear en una amplia variedad de aplicaciones y su rendimiento depende principalmente de las propiedades y del comportamiento de los aditivos que contengan. La polimerización en emulsión requiere principalmente los siguientes ingredientes clave: un monómero o una mezcla de monómeros, un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos, un iniciador y agua como fase continua. El monómero o la mezcla de monómeros se emulsionan para formar gotitas con ayuda del tensioactivo o la mezcla de tensioactivos, aplicando agitación de alto cizallamiento. Los tensioactivos se usan para fomentar la reacción de polimerización y para mejorar la estabilidad de la emulsión. Aunque su presencia es esencial durante la síntesis, pueden tener efectos adversos sobre el rendimiento a largo plazo de la película de adhesivo.

Las partículas de polímero se forman durante la polimerización tanto dentro de las gotitas de monómero que tienen diámetros de 1 a 10 micrómetros como en la fase acuosa, según la naturaleza hidrofílica de los monómeros. Algunos de los aditivos, como los promotores de pegajosidad y adherencia ("tackifiers"), los espesantes, etc., se mezclan en la formulación con el fin de optimizar las propiedades deseadas. El producto resultante, que es un polímero en forma de emulsión, tiene, típicamente, una distribución ancha de tamaños de partículas.

Las dispersiones de poliacrilato para adhesivos sensibles a la presión se producen, típicamente, con un contenido de sólidos entre 50 % y 70 % y sus tamaños promedio de partículas están típicamente entre 100 nm y 1000 nm. Con el fin de producir dispersiones con un contenido de sólidos alto (> 60 %) y con una viscosidad baja (< 500 MPa), a la vez, es necesario que las dispersiones tengan una distribución de tamaño de partículas bimodal o polimodal. Los medios para formar polímeros con distribuciones de tamaños de partículas bimodales o polimodales son bien conocidos en la técnica e incluyen métodos tales como usar semillas de diferentes tamaños, introducir polímeros semilla en el medio de polimerización y cambiar el caudal de alimentación.

Se pueden producir adhesivos sensibles a la presión que tienen distribuciones bimodales de tamaño de partículas o de pesos moleculares tanto mediante polimerización en emulsión convencional como mediante procedimientos de miniemulsión. Algunos estudios sobre el rendimiento de adhesivos sensibles a la presión de redes indican que, aunque los métodos de polimerización en emulsión convencional y de polimerización en mini-emulsión tuvieron éxito en la creación de polímeros bimodales, los picos de tamaño de partículas y de pesos moleculares obtenidos mediante los procedimientos de emulsión convencional y de mini-emulsión fueron diferentes y, en consecuencia, no era fácil distinguir entre los efectos de las diferentes distribuciones de tamaño de partículas o de peso molecular sobre las propiedades de estos polímeros adhesivos sensibles a la presión. Sin embargo, la siguiente diferencia de la polimerización por mini-emulsión puede resultar una ventaja en el proceso: la polimerización en mini-emulsión se diferencia de la polimerización en emulsión convencional en el hecho de que la reacción se desarrolla en condiciones de nucleación en gotitas y no vía nucleación micelar u homogénea. Una mini-emulsión formulada adecuadamente puede alcanzar un estado estable cinéticamente en el cual las gotitas con diámetros del orden de 100 nm actúan como nano-reactores y se puede minimizar la difusión del monómero a través de la fase acuosa. Esta característica compartimentalizada puede permitir la producción de una distribución de tamaño de partículas o de peso molecular bimodal *in situ* sin necesidad de múltiples semillas.

La síntesis de polímeros de látex con un alto contenido de sólidos y baja viscosidad ha adquirido un gran interés tanto desde el punto de vista académico como del de la industria. Las emulsiones altamente concentradas con un contenido de sólidos superior al 60 % tienen numerosas ventajas, entre las que se incluyen el mayor uso unitario de las instalaciones industriales durante la producción y las velocidades de secado más altas durante la aplicación. La viscosidad baja favorece la velocidad de eliminación del calor y la agitación durante el proceso de polimerización, lo cual da como resultado mejoras de la seguridad, de la capacidad de producción y de la calidad del producto. De manera adicional, la baja viscosidad de los adhesivos de polímeros en emulsión mejora también la facilidad de

aplicación en las máquinas de revestimiento de alta velocidad. Para un contenido dado de sólidos, la viscosidad del látex disminuye cuando aumenta el tamaño promedio de partículas.

La adsorción de tensioactivos aniónicos o catiónicos y la incorporación de grupos iónicos en el polímero proporciona dispersiones de polímero altamente estables. La estabilización de tipo no iónico tiene lugar a través de grupos hidrofílicos sobre la superficie de la partícula por monómeros que contienen grupos amino o hidroxilo o coloides protectores. Industrialmente, las dispersiones de polímero usadas se estabilizan habitualmente mediante ambos mecanismos. La naturaleza especial de la superficie de la partícula, que difiere del interior de la partícula, desempeña un papel importante en todas las aplicaciones. Las características superficiales de las partículas dependen de propiedades físicas tales como la rugosidad, la energía superficial, las propiedades mecánicas o la composición química de la superficie. Una buena capacidad de humectación de la superficie es esencial para proporcionar una buena unión la cual está relacionada con la energía superficial. La humectación se determina como la difusión y contacto de un líquido (adhesivo) sobre una superficie sólida (sustrato). Si se consigue suficiente contacto entre las dos fases, se produce una atracción física a partir de fuerzas intermoleculares.

La energía libre superficial (SFE, por sus siglas en inglés) depende de fuerzas intermoleculares e incluye las contribuciones de componentes no polares (por ejemplo, van der Waals) y polares (por ejemplo, enlaces de hidrógeno). Los adhesivos que tienen una SFE que es menor que la SFE de un sustrato "mojarán" fácilmente la superficie del sustrato y formarán fuertes enlaces adhesivos. Si se consigue un contacto suficientemente amplio entre el sustrato y el adhesivo, entonces las interacciones físicas o enlaces que se forman entre los átomos de las dos superficies dan como resultado el mojado o humectación de la superficie. Tales interacciones físicas surgen de fuerzas intermoleculares altamente localizadas. El mojado puede ser debido a: (a) interacciones ácido-base; (b) la formación de enlaces de hidrógeno débiles, o (c) fuerzas de van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión). El grado de mojado depende de la diferencia entre las SFEs de los materiales del sustrato y el adhesivo; véase Kowalski, "How does the surface free energy influence the tack of acrylic pressure-sensitive adhesives PSAs" ("Como influye la energía libre superficial en la pegajosidad de adhesivos acrílicos sensibles a la presión PSA"), 2013.

Entre los sustratos de acero inoxidable (SS por sus siglas en inglés), vidrio, aluminio, polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE, respectivamente), las superficies que tienen peor capacidad de mojado son las superficies de LDPE y HDPE debido a sus bajas energías superficiales que tienen tensiones superficiales críticas de mojado de aproximadamente 35 mJ/m² o menos. Los sustratos de poli(cloruro de vinilo) (PVC) tienen energías superficiales de aproximadamente 39 mJ/m². El aluminio, el vidrio y el acero inoxidable se mencionan como materiales que tienen altas energías superficiales, por encima de 38 mJ/m².

En varias investigaciones se han reportado trabajos sobre adhesivos sensibles a la presión (PSA, por sus siglas en inglés) utilizando diferentes tipos de monómeros en diversas formulaciones. Según estas investigaciones, un PSA debe ser suave y pegajoso. Así, su temperatura de transición vítrea (Tg) debería ser baja, en el intervalo de -20 °C a -60 °C. Los polímeros que tienen una Tg baja, típicamente de una clase de acrilatos de alquilo tal como el poli(acrilato de butilo) y el poli(acrilato de 2-etilhexilo), son inherentemente suaves y pegajosos, pero no tienen una resistencia al cizallamiento adecuada. Por otro parte, se usan monómeros polares en la copolimerización con el fin de variar las propiedades químicas y físicas de los adhesivos, de tal forma que se mejoren las propiedades mecánicas de los adhesivos, tal como la cohesión. Su inclusión aumenta la Tg y esto se puede explicar por el aumento de la interacción entre los dipolos o la potenciación de los enlaces de hidrógeno. Los grupos polares en los polímeros aumentan las fuerzas intermoleculares y disminuyen de este modo el volumen libre y aumentan la Tg. Se introducen monómeros polares para mejorar la cohesión, con una disminución de la cantidad de tensioactivos. Un estudio previo de un copolímero de ácido acrílico y acrilato de n-butilo mostró mayor fortaleza adhesiva y cohesiva que para el poli(acrilato de n-butilo). Esto se explicó por las interacciones dipolo-dipolo intermoleculares debidas a los grupos -COOH. Además, los monómeros de ácido acrílico y acrilato de n-butilo funcionalizados con grupos hidroxilo mostraron excelentes propiedades que indicaban la importancia de los grupos hidroxilo y la formación de posibles enlaces de hidrógeno de los mismos con los grupos -COOH.

La superficie de las partículas dispersadas en una fase acuosa es particularmente importante para los adhesivos sensibles a la presión, así como la estructura interior de las partículas, para otorgar varias propiedades a las dispersiones de polímeros. Además, también se ha encontrado que la heterogeneidad de las partículas de polímero sin tener capas diferenciadas, sin separar las regiones del núcleo y de la cubierta dentro de las mismas, proporciona propiedades específicas a los adhesivos sensibles a la presión. Así, se pueden obtener partículas que tienen una composición de monómeros heterogénea que derivan de múltiples cadenas de polímero heterogéneas, sin tener capas diferenciadas, sin separar las regiones del núcleo y de la cubierta dentro de las partículas, mediante polimerización en emulsión dependiendo de diversos parámetros físicos en múltiples etapas de la polimerización con el fin de obtener beneficio de las diferentes propiedades que se ganan con las composiciones de monómeros heterogéneas, no uniformes, de las partículas.

Las partículas con una estructura heterogénea en una dispersión que tiene una distribución de tamaños de partículas polimodal pueden mejorar la resistencia al desgaste, la resistencia al agua, la resistencia a las inclemencias del tiempo, la capacidad de repeler las manchas, el rendimiento anti-radiación, la resistencia a la tracción, la resistencia al impacto y la fuerza adhesiva de las dispersiones acuosas de polímero mejorando a la vez

su transparencia de manera significativa y reduciendo la temperatura mínima de formación de película. De este modo, se pueden ajustar las propiedades que se derivan de partículas que tienen una composición heterogénea ajustando los materiales que constituyen las partículas de polímero.

5 Los adhesivos sensibles a la presión (PSA por sus siglas en inglés) se definen como materiales permanentemente pegajosos que se adhieren con presión y que aplican una fuerza de sujeción intensa. La adhesión es simplemente la capacidad de los adhesivos de mojar el sustrato y entonces unirse a él. Por otra parte, la cohesión es la fuerza interna de un adhesivo consigo mismo. Varios factores distintos de las propiedades químicas del adhesivo afectan también a la adhesión. Algunos de esos factores, tal como se ha mencionado antes, se deben al sustrato sobre el cual se aplica el adhesivo, por ejemplo, la rugosidad, humedad y humectación, tensión superficial y forma del sustrato. Otros son la temperatura de etiquetado, la temperatura de servicio, la resistencia a la oxidación y la luz UV. La adhesión se puede definir también como la atracción molecular entre materiales distintos, algo similar a la fuerza magnética. La energía superficial de un material determina la intensidad de esta atracción. Energía superficial más menor significa atracción más débil; por lo tanto, los materiales que tienen una alta energía superficial son materiales fáciles de adherirse a ellos. Sin embargo, por ejemplo, los materiales de polietileno (de baja densidad y de alta densidad) tienen energías superficiales bajas y es difícil que se adhieran a superficies.

Además, la prevención del blanqueamiento por el agua en etiquetas transparentes y aplicaciones para exteriores de adhesivos sensibles a la presión a base de agua es muy importante debido a la exposición a agua a altas temperaturas durante la aplicación. También es importante evitar el blanqueamiento provocado por la humedad y el agua después de la aplicación, por ejemplo, en botellas de bebidas frías y envases de plástico (botellas de champú). El blanqueamiento por agua es un fenómeno muy complejo y se puede definir como el cambio de color que se produce debido a la exposición a agua de una película adhesiva que tiene dominios de tensioactivo segregados. Se cree que el fenómeno se produce a causa de las moléculas de agua que penetran en la película adhesiva y por la acumulación de agua dentro de estos dominios. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de este cambio es significativo. A altas temperaturas los adhesivos acrílicos a base de agua se vuelven blancos muy rápidamente. Finalmente, la película adhesiva pierde su pegajosidad.

Para mejorar el rendimiento frente al blanqueamiento por el agua, debería o bien evitarse la segregación de las especies iónicas y el tensioactivo durante la formación de la película o bien limitar de manera importante la hinchazón de los dominios hidrofílicos por el agua absorbida. El rendimiento frente al blanqueamiento por agua se puede mejorar disminuyendo el tamaño promedio de partícula en las dispersiones de adhesivos sensibles a la presión bajas en sólidos. Sin embargo, en las dispersiones monomodales con alto contenido en sólidos, la disminución del tamaño de las partículas podría dar como resultado una alta viscosidad y esto no se desea en las máquinas de revestimiento de alta velocidad. Para usar en las máquinas de revestimiento de alta velocidad, se debería producir un polímero (bimodal / polimodal) de baja viscosidad y alto contenido en sólidos. Es bien conocido en la técnica el procedimiento de polimerización de "doble sembrado" para la producción de tales polímeros.

35 En el documento de la patente WO 2013/070478 A1 se describe un agente endurecedor bimodal que comprende: a) un primer y b) un segundo agentes endurecedores núcleo-cubierta preformados. El tamaño de partícula del segundo agente endurecedor es como mucho doble del primer agente endurecedor y el agente endurecedor bimodal se usa en una composición de resina epoxi termoendurecible. Se describe también que la tenacidad de fractura se mejora debido a la sinergia que resulta de usar una distribución bimodal de tamaño de partículas de los agentes endurecedores de tipo núcleo-cubierta preformado. Las partículas tienen una morfología núcleo-cubierta ("core-shell") con regiones diferenciadas. Además, el efecto técnico que resulta de dicha sinergia se dirige a la tenacidad de fractura, pero no está relacionado con la adhesión o cohesión de una composición adhesiva bimodal, que comprende partículas heterogéneas como la población con las partículas más grandes. Adicionalmente, dichos agentes que forman la composición se preforman, lo cual significa que los agentes endurecedores primero y segundo se producen mediante diferentes procedimientos, lo cual provoca operaciones extra.

En el documento de la patente europea EP 1 498 430 B1 se describe un procedimiento para preparar una dispersión acuosa de un polímero que contiene al menos dos modos diferentes de partículas de polímeros que se diferencian en al menos un atributo tal como el diámetro de partícula, el peso molecular, la composición, la temperatura de transición vítrea o la morfología. Se dice que las diferentes formulaciones se preparan con el fin de optimizar las propiedades deseadas en muchas aplicaciones y se mencionan muchas combinaciones diferentes. Sin embargo, de manera específica, no se describe una mejor adhesión debida a un efecto sinérgico que provenga de una combinación específica de una composición monomérica heterogénea y una distribución de tamaños de partículas bimodal. Adicionalmente, la polimerización para preparar la dispersión de polímero se produce en un medio acuoso en presencia de bloqueadores de polimerización que podrían afectar al rendimiento del producto final provocando impurezas. Además, incluso si se usan en pequeñas cantidades, aumentan los costes del producto. Adicionalmente, puesto que evitan la reacción, el momento de la adición es crucial y esto aumenta el número de etapas en el proceso.

El documento de la patente europea EP 1 240 223 B1 describe un material polimérico multietapa polimodal que puede proporcionar un contenido de sólidos muy alto teniendo a la vez baja viscosidad y que presenta propiedades mejoradas tales como velocidades de secado, formación de película y resistencia de bloqueo. Dicho material polimérico comprende i) polímeros de al menos dos etapas de polimerización que tienen una diferencia de T_g de 20

5 a 60 °C y ii) polímeros de al menos dos etapas de polimerización que tienen tamaños de partícula que difieren de 50 nm a 100 nm. El método para formar al menos uno de los productos con diferentes Tg en i) y al menos uno de los productos con diferentes tamaños de partícula (o Dw) en ii) se lleva a cabo en diferentes etapas de la polimerización multietapa para formar el material polimérico. Al final, un material polimérico que tiene partículas grandes y pequeñas presenta dichas propiedades, donde aquéllas también difieren en ser duras o blandas tal como se determina por la Tg de los polímeros. Sin embargo, ni se describen partículas heterogéneas ni la incorporación de polímeros duros/blandos en una distribución polimodal de partículas da como resultado una buena adhesión.

10 En el documento de la patente europea EP 1 940 901 B1 se describe una composición de base acrílica modificada por impacto que tiene una distribución bimodal de tamaños de partícula del modificador de impacto. Aquí, la distribución bimodal de tamaños de partículas se usa no para conseguir una cantidad de sólidos mayor en una emulsión de polímero, sino para optimizar las propiedades deseadas de los modificadores de impacto. Se ha mencionado que una composición acrílica que tiene modificadores de impacto de tamaño de partícula grande y pequeño presenta tanto un buen rendimiento frente a los impactos como una buena apariencia tras procesarse en estado fundido. También se describen como modificadores de impacto preferidos polímeros multicapa núcleo-cubierta. Sin embargo, cuando se combinan con una distribución de tamaño de partículas bimodal, su efecto técnico se limita, optimizando el rendimiento frente al impacto y la apariencia o aspecto de los modificadores de impacto.

15 El documento de la patente europea EP 1 344 786 A2 describe una composición polimérica útil para preparar revestimientos para sustratos metálicos que tiene una resistencia frente a los disolventes mejorada. En dicho documento se describe que estos polímeros pueden tener distribuciones de tamaños de partículas bimodales. También se indica que dichos polímeros pueden tener morfologías de tipo núcleo-cubierta. Adicionalmente, según una realización de la descripción, los copolímeros que tienen monómeros que contienen grupos reactivos aldehído como unidades copolimerizadas son útiles para preparar revestimientos secos que tienen una adhesión a los sustratos mejorada. Sin embargo, la adhesión mejorada se debe a los grupos aldehído reactivos de las partículas de copolímero. Además, no hay indicación ni del uso de una distribución de tamaño de partículas bimodal junto con una morfología núcleo-cubierta ni del efecto técnico de tal interacción.

20 En el documento de la patente de Estados Unidos US 2010/0081764 A1, se describe una dispersión acuosa de partículas de polímero heterogéneas producidas mediante polimerización en mini-emulsión. También se describe que se puede obtener una distribución de peso molecular bimodal durante la síntesis, en la cual las partículas de peso molecular bajo contribuyen a mejorar el nivel de adhesión y las partículas de peso molecular más alto aseguran un buen nivel de cohesión. En esta descripción, la expresión "partícula de polímero heterogéneo" se usa de manera intercambiable con la expresión "morfología de partícula núcleo-cubierta que tiene capas distintas con diferentes Tgs".

25 En el documento de la patente AU 4 658 085 A se describe un uso similar del término "partículas heterogéneas": un látex polimérico bimodal que comprende dos distribuciones de tamaño de partículas distintas y separadas de partículas de pequeño y gran tamaño en el que las partículas de gran tamaño comprenden partículas que son heterogéneas por su naturaleza que tienen un dominio de polímero blando y un dominio de polímero duro. La naturaleza heterogénea de las partículas de tamaño grande proporciona un brillo deseable y una unión característica a la formulación de revestimiento según se establece en dicho documento.

30 El documento de la patente de Estados Unidos US 6.673.451 describe una dispersión polimérica multimodal acuosa en la que al menos un modo de partículas de polímero incluye un núcleo y al menos dos cubiertas con diferentes Tg y contiene al menos un hueco o espacio vacío. Según dicho documento, una distribución de tamaños de partículas de polímero en emulsión con al menos una de las poblaciones de partículas que contiene huecos permite mejoras en las composiciones de revestimientos para papel y cartón y es adecuada para formar composiciones de pintura.

35 En el documento de la patente de Estados Unidos US 8.053.511 se describen dispersiones para usar en una amplia variedad de aplicaciones entre las que se encuentran adhesivos. Estas dispersiones pueden ser copolímeros que tienen una morfología de partícula homogénea o heterogénea. Sin embargo, no se ha encontrado referencia específica con relación al efecto de la morfología de las partículas heterogéneas sobre las propiedades adhesivas.

40 En el documento de la patente US 2009/0092677 A1, se describen composiciones que contienen partículas inyectables que tienen al menos dos componentes poliméricos que difieren entre sí en la composición. Se mencionan estas partículas como "heterogéneas", con regiones que son químicamente diferentes entre ellas. Incluso aunque en algunas realizaciones se mencionan también perfiles de entrega bimodales, la descripción pertenece a un campo técnico completamente diferente y tiene un objetivo totalmente diferente a la hora de emplear partículas heterogéneas.

45 De este modo, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica que no blanquee por acción del agua que tenga baja viscosidad con una adhesión mejorada cuando se adhiere a superficies de difícil adherencia.

50 Este objeto se alcanza mediante las realizaciones caracterizadas en las reivindicaciones.

De acuerdo con ello, en una realización de la presente invención se describe una composición polimérica polimodal formada por polimerización radicalaria en emulsión de, principalmente, monómeros de ésteres de ácido acrílico de alcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono que forman homopolímeros que tienen valores de Tg por debajo de -15 °C, caracterizada porque

5 la composición polimérica polimodal se compone de al menos dos poblaciones diferentes de partículas, de forma que dichas poblaciones difieren en el valor promedio de tamaño de partícula en al menos un factor de 2, donde dichas dos poblaciones diferentes constituyen en conjunto al menos 75 % en peso del contenido polimérico total dentro de dicha composición y siendo la diferencia de Tg entre las dos poblaciones menor de 20 °C, donde

10 (a) una población P₂ está constituida por al menos 70 % en peso de partículas homogéneas que contienen cadenas de polímero construidas con monómero de acrilato B el cual forma homopolímeros que tienen una Tg inferior a -15 °C, donde el contenido de dicho monómero B en estas cadenas de polímero es de al menos 70 % en peso, y

15 (b) una población P₁ distinta de P₂ en cuanto a composición monomérica y valor promedio de tamaño de partículas, cuyas partículas están constituidas por cadenas poliméricas construidas predominantemente por dos monómeros de acrilato A y B, donde el monómero A da también como resultado un homopolímero con Tg inferior a -15 °C, pero donde A y B se diferencian entre sí en al menos 2 átomos de carbono en la cadena lateral de alcohol;

20 estando constituida dicha población P₁ por al menos 70 % en peso de monómeros A + B, donde A y B no están copolimerizados al azar, sino en un proceso secuencial por medio del cual un monómero se polimeriza después del otro, induciendo heterogeneidad composicional en aquellas cadenas poliméricas que constituyen las partículas de dicha población.

25 En una realización preferida, la composición polimérica polimodal comprende además (c) hasta un 20 % máximo de otros monómeros que dan como resultado homopolímeros con Tg por encima de -15 °C, hasta un 5 % máximo de monómeros funcionales que contienen funcionalidades de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico, monómeros poli-insaturados, epoxi, hidroxí, amino, amido, dicarbonilo y siloxano, y hasta un 5 % máximo de componentes tensioactivos, incluyendo tensioactivos aniónicos y no iónicos y coloides solubles en agua y polielectrolitos capaces de estabilizar partículas de polímero en el medio acuoso.

30 La composición polimérica resultante es una dispersión polimérica que no blanquea en agua que tiene una adhesión mejorada sobre sustratos no polares en los que es muy difícil adherirse. Se da un efecto sinérgico mediante la combinación específica de diferentes poblaciones de partículas poliméricas (P₁, P₂) donde estas poblaciones contienen partículas que tienen diferentes combinaciones de monómeros e incluyen una población de partículas más grandes (población P₁) con una combinación de monómeros heterogénea, con el fin de conseguir un mejor rendimiento en una o más propiedades específicas de tal composición adhesiva sensible a la presión.

35 Según la presente invención, se encuentra que el rendimiento de estos polímeros (polimodales) de baja viscosidad mejora cuando una población de partículas más grandes (población P₁) en la dispersión tiene una combinación de monómeros heterogénea.

40 La composición polimérica polimodal con partículas homogéneas, así como heterogéneas, según la presente invención, se puede producir mediante una polimerización radicalaria en emulsión multietapa. De este modo, otra realización de la presente invención está relacionada con un procedimiento para producir la composición polimérica según la presente invención, que comprende las etapas de:

de manera separada, proporcionar un polímero semilla que tiene un tamaño de partícula promedio de 10 nm a 100 nm, proporcionar una primera emulsión de monómero que contiene monómero A y proporcionar una segunda emulsión de monómero que comprende monómero B, respectivamente;

45 polimerizar la primera emulsión de monómero mediante polimerización radicalaria en emulsión en un medio de polimerización acuoso que contiene un primer polímero semilla;

añadir un segundo polímero semilla y la segunda emulsión de monómero al medio de polimerización; y

polimerizar la segunda emulsión de monómero, para producir partículas de las poblaciones P₁ y P₂.

50 En la tecnología de vanguardia, los términos "morfología núcleo-cubierta", "estructura núcleo-cubierta", "partículas núcleo-cubierta", "composición "núcleo-cubierta", "partículas multicapa", "partículas heterogéneas", se usan de manera intercambiable y se refieren a una partícula de polímero cuya estructura y/o composición química (por ejemplo la composición monomérica y/o la cantidad) cambia desde el centro hacia la superficie de la partícula y, como resultado de ello, estas zonas desiguales pueden tener diferentes propiedades físicas y químicas. Estos polímeros se producen mediante el método de polimerización en emulsión en multietapas con semillas y alimentando diferentes tipos de composiciones de emulsiones de monómero en el medio de polimerización, en
55 diferentes etapas del proceso de polimerización. La estructura de estos polímeros multicapa constituye la unión y/o

atracción química y/o física entre los polímeros que forman la parte del núcleo (capa interior) y los polímeros que forman la zona de la corteza (capa exterior). De acuerdo con ello, los términos “núcleo” y “corteza” se refieren al contenido polimérico del interior y del exterior de la partícula, respectivamente. Aunque generalmente se usan dichos términos, no debería interpretarse que ello significa que las partículas de polímero presentarían de manera definida una interfaz diferenciada en una posición determinada situada a lo largo del gradiente que va del centro a la superficie de la partícula o entre los polímeros del núcleo y de la cubierta de la partícula. Sin embargo, en teoría esto es exactamente lo que se busca como objetivo, aunque podría haber algunas desviaciones respecto de la teoría en los resultados experimentales. Así, la composición o estructura del polímero de estas partículas núcleo-corteza podría estar cambiando a lo largo de cualquier radio de la partícula sin que exista una interfaz diferenciada. En la mayoría de las realizaciones preferidas en la tecnología de vanguardia en este campo, la diferencia en la estructura y la composición del núcleo y la corteza se puede caracterizar de tal forma; la transición entre el núcleo y la corteza se puede determinar en un intervalo a lo largo del radio.

Tal como se usa en este documento y en toda la especificación, la expresión “partícula o partículas heterogéneas” no se refiere a todas las partículas núcleo-corteza o multicapa. Hay dos poblaciones principales de partículas en la composición polimérica polimodal según la presente invención:

i) Las cadenas de polímero que constituyen las partículas de la población con el tamaño de partícula más pequeño (P_2) son homogéneas en la combinación de monómeros. Composición de monómeros homogénea quiere decir que las cadenas de polímero dentro de esas partículas tienen las mismas proporciones de monómeros y que esos monómeros están distribuidos de la misma manera a lo largo de las cadenas de polímeros, con diferencias pequeñas, no esperadas, atribuibles al propio proceso de polimerización radicalaria en emulsión.

ii) Las cadenas de polímero que constituyen las partículas de la población con el tamaño de partícula más grande (P_1) no son homogéneas en cuanto a la combinación de monómeros. Habrá cadenas de polímero en las cuales un dominio de la cadena polimérica se compone de la combinación de monómeros de una primera etapa de la polimerización, mientras que otro dominio de la misma cadena está constituido por la combinación de monómeros de una segunda etapa de la polimerización. Habrá también, dentro de las mismas partículas grandes, cadenas de polímero constituidas solamente por la combinación de monómeros de la primera etapa, así como cadenas de polímero constituidas por la combinación de monómeros de una segunda o una tercera etapa. Esto se consigue utilizando diferentes combinaciones de monómeros, en diferentes etapas del proceso de polimerización, donde el valor de la T_g de los homopolímeros formados por estos monómeros debería ser menor de $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Puesto que la diferencia en la T_g y en la hidrofobia de las diferentes combinaciones de monómeros usadas en las diferentes etapas de la polimerización son pequeñas, no se formarán interfaces o regiones diferenciadas en las partículas. Por lo tanto, las partículas que tienen una combinación de monómeros heterogénea a lo largo de las cadenas poliméricas, se denominan en toda la especificación partículas heterogéneas con el fin de diferenciarlas de las partículas multicapa o núcleo-corteza que tienen interfaces diferenciadas o regiones dentro de ellas diferenciadas debido a diferencias en la T_g y/o diferencias significativas en la hidrofobia.

En consecuencia, el término “partícula heterogénea”, tal como se usa aquí y en toda la especificación, se refiere a una partícula con una combinación de monómeros no uniforme, sin una interfaz diferenciada, capas o regiones separadas a lo largo del radio desde el centro hasta la superficie de la partícula. Cuando se usan en cualquiera de las etapas de la polimerización pequeñas cantidades (típicamente menos de 5 %, respecto de la cantidad total de monómero en esa etapa de la polimerización) de un pre-polímero (polímero semilla o pre-forma), no se tiene en cuenta esa semilla para las definiciones dadas previamente.

Tal como se usa aquí y en toda la especificación, el término “polimodal” quiere decir que hay dos o más poblaciones de partículas diferentes en la composición / dispersión y que las partículas en cada población, discriminadas según sus fracciones de masa, son diferentes de otra población respecto de los tamaños de partícula.

La composición polimérica polimodal con partículas homogéneas, así como heterogéneas, según la presente invención es especialmente útil como adhesivo sensible a la presión en aplicaciones de etiquetas en forma de películas en las cuales se necesitan una excelente adhesión y un rendimiento de no blanqueamiento con agua sobre numerosos sustratos de alta y baja energía (superficial) con el fin de que soporten condiciones duras, humedad excesiva y otros retos. Los adhesivos sensibles a la presión acrílicos se usan especialmente para que no transmitan blanqueamiento con agua a las etiquetas y también en varias aplicaciones como películas protectoras, laminación en impresión de películas, adhesivos para suelos, cintas adhesivas, etc.

Tal como se ha mencionado previamente, la presente invención se basa en la combinación específica de poblaciones de partículas de polímero grandes y pequeñas, en las que dichas poblaciones contienen diferentes composiciones de monómeros. La población de partículas más grande tiene una composición de monómeros homogénea, con el fin de conseguir un mejor rendimiento en una o más propiedades específicas de la composición adhesiva sensible a la presión descrita previamente. Tal como se usa aquí y en toda la especificación, la expresión “población grande” o “partículas grandes o más grandes” se refiere a las partículas que tienen un tamaño promedio de partícula superior a 250 nm. El tamaño promedio de partícula se determina utilizando difracción láser, en particular usando el dispositivo modelo Zetasizer Nanoseries Zen 1600. Las expresiones “partículas pequeñas”,

“población pequeña”, partículas finas” o “población fina” se refieren a las partículas que tienen un tamaño promedio de partícula inferior a 250 nm.

La composición polimérica polimodal con partículas homogéneas, así como heterogéneas, según la presente invención, se puede producir utilizando polimerización radicalaria en emulsión por adición retardada. El término “polímero semilla” tal como se usa aquí se refiere a una dispersión acuosa de polímero que tiene partículas finamente divididas. Se puede preparar mediante el método de polimerización en emulsión. Típicamente, el tamaño promedio de partícula de las partículas del polímero semilla está entre 10 nm y 100 nm, preferiblemente entre 30 nm y 75 nm. El tamaño de partícula de la semilla es muy importante para controlar la distribución de tamaños de partículas de la composición polimérica polimodal resultante. El polímero semilla resultante se usa en primer lugar en la etapa de iniciación de la polimerización.

Antes de la polimerización, deben prepararse las emulsiones de monómero en dos recipientes separados, equipados con un agitador. Se necesitan dos recipientes separados puesto que la composición de la segunda emulsión de monómero, que es diferente de la primera emulsión de monómero, debería estar preparada para añadirla posteriormente a la primera emulsión de monómero. Aparte de agua desionizada, en ambos recipientes se usan habitualmente tensioactivos. La mezcla de agua y tensioactivo se puede agitar con un agitador de cizallamiento alto. Para preparar las composiciones de emulsión de monómero, se añaden lentamente los monómeros a la mezcla de agua y tensioactivo con agitación suficiente para preparar una pre-emulsión de monómero. En la primera emulsión de monómero se usan preferiblemente acrilato de n-butilo (BA por sus siglas en inglés) y/o ácido acrílico (AA). La composición de la segunda emulsión de monómero incluye preferiblemente acrilato de etilo, ácido acrílico, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de octilo como monómeros. Tras terminar todas las adiciones, la agitación debería continuar con suficiente velocidad hasta que la emulsión de monómero resultante sea homogénea y su aspecto se vuelva viscoso y lechoso.

Los iniciadores de partida y de retardo se preparan disolviéndolos en agua en recipientes adecuados antes de empezar la reacción de polimerización. Como iniciadores se pueden usar catalizadores bien conocidos en la técnica anterior.

Para la etapa de iniciación del proceso de polimerización se pueden usar métodos de polimerización radicalaria en emulsión retardada y polimerización con semilla. El mero papel del tensioactivo en este sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas de polímero. A lo largo de todo el proceso de polimerización se usa agua ionizada. Con el fin de producir la composición polimérica que tiene una distribución de tamaños de partículas polimodal que comprende partículas heterogéneas, se emplea un procedimiento multietapa. Preferiblemente, se usa polimerización con semilla. Antes de la primera etapa, se produce el polímero semilla mediante polimerización en emulsión. El tamaño de partícula del polímero semilla es importante, pero su composición monomérica no es relevante para el propósito de la invención. El papel de la semilla es producir las distribuciones de tamaño de partículas buscadas. Al principio del proceso, se cargan inicialmente en el reactor el polímero semilla 1, la disolución del iniciador de partida y agua. Después de ello, se alimentan al reactor en paralelo la emulsión del primer monómero (emulsión 1) y aproximadamente la mitad de la disolución del iniciador retardado. Después del final de la alimentación de esa primera corriente, se añade al reactor el polímero semilla 2. El polímero semilla 1 y el polímero semilla 2 pueden ser iguales o diferentes en lo que se refieren a la cantidad, al tamaño de partícula y/o a la composición monomérica. La segunda fase de alimentación empieza con el flujo paralelo de la segunda emulsión de monómero (emulsión 2) y el resto de la disolución de iniciador retardado. Una vez que acaba la reacción de polimerización, es posible que se puedan aplicar reacciones redox a una temperatura más baja. Una etapa post polimerización redox proporciona niveles de monómero residuales más bajos y/o niveles de compuestos orgánicos volátiles más bajos para los sistemas en emulsión. En la etapa de polimerización redox se pueden usar catalizadores y activadores bien conocidos en la técnica anterior.

La adición de los polímeros semilla 1 y 2 al medio de polimerización en etapas concretas del procedimiento permite la formación de partículas que tienen diferentes tamaños de partícula. Del mismo modo, el flujo de emulsiones de monómero con diferentes composiciones facilita que las partículas tengan diferentes composiciones monoméricas.

La composición polimérica polimodal, de base acuosa, obtenida mediante dicho procedimiento comprende preferiblemente de 40 a aproximadamente 70 por ciento en peso, más preferiblemente más de 55 por ciento en peso de una fase sólida. En particular, la fase sólida es del 60 al 70 por ciento en peso. En total, la fase sólida –sin diferenciar entre las partículas de diferente tamaño y sus composiciones monoméricas diferentes- es el producto de reacción de:

(i) de aproximadamente 70 a aproximadamente 98,5 % en peso de monómeros escogidos en el grupo compuesto por monómeros de ésteres de ácido acrílico de alcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y sus mezclas, incluyendo preferiblemente acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de decilo y sus mezclas;

(ii) de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 % en peso de monómeros escogidos en el grupo compuesto por ésteres vinílicos, incluyendo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y similares; ésteres de ácido

(met)acrílico de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, estireno y sus mezclas;

5 (iii) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de un monómero polar copolimerizable con dichos monómeros de los elementos (i) y elementos (ii) escogidos en el grupo que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y sus mezclas;

(iv) de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 % en peso de un iniciador que se puede usar para iniciar la polimerización por radicales libres de los monómeros anteriores escogidos en el grupo que comprende persulfato de potasio, persulfato de amonio, persulfato de sodio y sus mezclas;

10 (v) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso de emulsionantes adecuados tal como tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos escogidos en el grupo que comprende sulfatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de α -olefinas, sales de amonio cuaternario, sales de amina, sales de ácidos grasos o de ácidos de resina, productos de reacción de óxido de etileno con nonil u octilfenol;

(vi) de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 por ciento en peso de un agente de transferencia de cadena; y

(vii) de aproximadamente 0 a 5 por ciento en peso de un agente de reticulación;

15 donde los porcentajes de (v), (vi) y (vii) son cada uno de ellos respecto del peso total de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y donde los porcentajes de peso de (i), (ii), (iii) y (iv) son cada uno de ellos respecto del peso total de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv).

Según una realización preferida de la presente invención, el monómero de acrilato A es acrilato de n-butilo (BA), mientras que el monómero de acrilato B es preferiblemente acrilato de 2-etilhexilo (2EHA).

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición polimérica polimodal según la presente invención se compone de al menos dos poblaciones diferentes P_1 y P_2 , donde dichas dos poblaciones diferentes constituyen de manera conjunta al menos 75 % en peso del contenido polimérico total dentro de la composición de polímero.

La suma de las poblaciones P_1 y P_2 constituye, preferiblemente, más del 90 % en peso, más preferiblemente más del 95 % en peso, incluso más preferiblemente 100 % en peso del contenido polimérico total del polímero.

25 Preferiblemente, de 75 a 95 por ciento en volumen del contenido polimérico de la composición polimérica polimodal que tiene partículas heterogéneas producida mediante el procedimiento descrito previamente está ocupado por las partículas que pertenecen a la población con las partículas más grandes. Más preferiblemente 80 – 90 % en volumen del contenido polimérico está ocupado por las partículas que pertenecen a la población con las partículas más grandes.

30 En una realización preferida de la presente invención, la población con partículas más grandes puede constituir el 85 por ciento en peso de la fase sólida que tiene un tamaño de partícula promedio de 250 a 750 nm donde el restante 15 por ciento en peso de población de partículas pequeñas son de 50 a 200 nm.

La presente invención se ilustrará adicionalmente en los siguientes ejemplos de referencia y ejemplos de la invención sin ninguna limitación a ello.

35 Ejemplos

Las diferentes realizaciones de ejemplos se resumen y explican con detalle a continuación. El ejemplo 5 es un ejemplo según la presente invención.

Ejemplo de comparación 1

40 Se ha usado el método de adición de semilla (para la distribución de tamaño de partículas bimodal), pero la composición de monómero incluye solamente la estructura dada a continuación Emulsión 5.1.

Ejemplo de comparación 2

Se ha usado el método de adición de semilla para obtener una distribución de tamaño de partículas bimodal, pero solo se prepara una única composición de monómero en un único recipiente para emulsión que comprende todos los monómeros de la emulsión 5.1 y de la emulsión 5.2 con las mismas cantidades en total.

45 Ejemplo de comparación 3

No se ha usado el método de adición de semilla; estructura monomodal con la misma composición monomérica de la de la referencia del ejemplo 2 (emulsión 5.1 + emulsión 5.2)

Ejemplo de comparación 4

Se ha usado el método de adición de semilla (distribución de tamaños de partículas bimodal), pero la composición de monómeros solo incluye la estructura dada a continuación denominada emulsión 5.2.

Ejemplo 5

- 5 Realización de la invención para una composición polimérica bimodal que tiene partículas heterogéneas.

Ejemplo de comparación 1

Preparación de las emulsiones de monómero

- 10 Para la preparación de la emulsión 1.1, se disolvieron 21,4 g del tensioactivo A* y 21,4 g del tensioactivo B** en 154 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente de emulsión equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 758 g de acrilato de butilo y 12,4 g de ácido acrílico, como monómeros.

* El tensioactivo A es un éter sulfato de alcohol graso, sal sódica, de grado de etoxilación aproximadamente igual a 30.

** El tensioactivo B es la sal disódica del hemi éster del ácido sulfosuccínico de un alcohol etoxilado (de 10 a 12 átomos de carbono).

- 15 La mezcla de agua y tensioactivos se puso bajo agitación de alto cizallamiento a 200 rpm en el recipiente. Los monómeros se añadieron lentamente a la mezcla de agua y tensioactivos con agitación suficiente para preparar una pre-emulsión de monómeros. El tiempo necesario para la mezcla fue de 10 minutos en todos los ensayos. Las emulsiones de monómeros resultantes eran homogéneas, viscosas y de aspecto lechoso.

Preparación de iniciador de partida y retardado

- 20 El iniciador de partida se preparó añadiendo 2,1 g de persulfato de amonio a 21 g de agua desionizada y removiendo la mezcla con un agitador magnético. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor en 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

- 25 Para la iniciación se usaron polimerizaciones radicalarias en emulsión retardadas y polimerización con semilla y el mero papel del tensioactivo en este sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas de polímero. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo usando agua desionizada. La semilla tenía un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm y fue usada en la etapa de iniciación de la polimerización con el fin de controlar la distribución de tamaños de partículas. Para el procedimiento de polimerización, se cargaron inicialmente en el reactor 10,7 g de dispersión de polímero semilla de 50 nm con un contenido de sólidos (polímero semilla) del
- 30 33 %, el iniciador de partida y agua. La emulsión de monómero (emulsión 1.1) y el iniciador retardado se alimentaron en paralelo, en dos corrientes, ambas durante el mismo tiempo de alimentación, 3 horas, usando una bomba peristáltica y tubería de silicona. El caudal de alimentación fue controlado volumétricamente. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 1 litro de fondo redondo como reactor, con un agitador mecánico, a 180 rpm. El matraz reactor se equipó con un condensador de reflujo, un termopar y un agitador mecánico. Se mantuvo la
- 35 temperatura de polimerización a 84-86 °C y se incrementó la velocidad de agitación cuando fue necesario. Después de alimentar el 50 % de la emulsión, se añadieron al reactor 23,4 g de dispersión de polímero semilla de 50 nm con un contenido de sólidos del 33 % (polímero semilla), para la formación de las partículas pequeñas. Una vez acabada la alimentación, se enjuagó con agua el vaso que contenía la mezcla de monómero y se calentó posteriormente durante 30 minutos. Luego, se enfrió la mezcla de reacción hasta 55 °C y se realizó la reacción redox posterior. Un
- 40 proceso posterior de polimerización redox proporciona niveles de monómero residual más bajos y/o niveles de compuestos orgánicos volátiles más bajos para los sistemas en emulsión. Como par redox se escogieron hidroperóxido de t-butilo y la sal sódica de un derivado orgánico de ácido sulfónico. En la etapa de neutralización, se usó disolución de amoníaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente $7,0 \pm 0,5$. A continuación se filtró el polímero en un recipiente adecuado.

45 **Ejemplo de comparación 2**

Preparación de las emulsiones de monómero

- 50 Para la preparación de la emulsión 2.1, se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 21,4 g de tensioactivo B** en 156,7 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente de emulsión equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 376 g de acrilato de butilo y 12,4 g de ácido acrílico, 302,7 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,7 g de metacrilato de hidroxietilo, 30 g de metacrilato de metilo y 30 g de acrilato de etilo.

La mezcla de agua y tensioactivos se puso bajo agitación de alto cizallamiento a 200 rpm en el recipiente. Los monómeros se añadieron lentamente a la mezcla de agua y tensioactivos con agitación suficiente para preparar una

pre-emulsión de monómeros. El tiempo necesario para la mezcla fue de 10 minutos en todos los ensayos. Las emulsiones de monómeros resultantes eran homogéneas, viscosas y de aspecto lechoso.

* El tensioactivo A es un éter sulfato de alcohol graso, sal sódica, de grado de etoxilación aproximadamente igual a 30.

5 ** El tensioactivo B es la sal disódica del hemi éster del ácido sulfosuccínico de un alcohol etoxilado (de 10 a 12 átomos de carbono).

Preparación de iniciador de partida y retardado

10 El iniciador de partida se preparó añadiendo 2,1 g de persulfato de amonio a 21 g de agua desionizada y removiendo la mezcla con un agitador magnético. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor en 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

15 Para la iniciación se usaron polimerizaciones radicalarias en emulsión retardadas y polimerización con semilla y el mero papel del tensioactivo en este sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas de polímero. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo usando agua desionizada (DI)e. La semilla tenía un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm y fue usada en la etapa de iniciación de la polimerización con el fin de controlar la distribución de tamaños de partículas. Para el procedimiento de polimerización, se cargaron inicialmente en el reactor 10,7 g de dispersión de polímero semilla de 50 nm con un contenido de sólidos (polímero semilla) del 33 %, el iniciador de partida y agua. La emulsión de monómero (emulsión 2.1) y el iniciador retardado se alimentaron en paralelo, en dos corrientes, ambas durante el mismo tiempo de alimentación, 3 horas, usando una bomba peristáltica y tubería de silicona. El caudal de alimentación fue controlado volumétricamente. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 1 litro de fondo redondo como reactor, con un agitador mecánico, a 180 rpm. El matraz reactor se equipó con un condensador de reflujo, un termopar y un agitador mecánico. Se mantuvo la temperatura de polimerización a 84-86 °C y se incrementó la velocidad de agitación cuando fue necesario. Después de alimentar el 50 % de la emulsión, se añadieron al reactor 23,4 g de dispersión de polímero semilla de aproximadamente 50 nm con un contenido de sólidos del 33 % (polímero semilla), para la formación de las partículas pequeñas. Una vez acabada la alimentación, se enjuagó con agua el vaso que contenía la mezcla de monómero y se calentó posteriormente durante 30 minutos. Luego, se enfrió la mezcla de reacción hasta 55 °C y se realizó la reacción redox posterior. Un proceso posterior de polimerización redox proporciona niveles de monómero residual más bajos y/o niveles de compuestos orgánicos volátiles más bajos para los sistemas en emulsión. Como par redox se escogieron hidroperóxido de t-butilo y la sal sódica de un derivado orgánico de ácido sulfónico. En la etapa de neutralización, se usó disolución de amoníaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente 7,0 ± 0,5. A continuación se filtró el polímero en un recipiente adecuado.

Ejemplo de comparación 3

35 Emulsión 3.1, se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 21,4 g de tensioactivo B** en 156,7 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 376 g de acrilato de butilo y 12,4 g de ácido acrílico, 302,7 g de acrilato de 2-etilhexilo, 6,2 g de ácido acrílico, 10,7 g de metacrilato de hidroxiletilo, 30 g de metacrilato de metilo y 30 g de acrilato de etilo. La única diferencia en este ejemplo fue realizar la reacción de polimerización sin la adición de un polímero semilla en la primera etapa del proceso de polimerización o en cualquier otra etapa. El polímero resultante tenía una distribución de tamaños de partículas monomodal, aunque se usó la misma composición de monómeros que en el ejemplo 2.

* El tensioactivo A es un éter sulfato de alcohol graso, sal sódica, de grado de etoxilación aproximadamente igual a 30.

** El tensioactivo B es la sal disódica del hemi éster del ácido sulfosuccínico de un alcohol etoxilado (de 10 a 12 átomos de carbono).

45 Ejemplo de comparación 4

Igual que en el ejemplo comparativo 1 pero la composición de monómero de la emulsión 4.1 es diferente que la emulsión 1.1.

50 Emulsión 4.1, se disolvieron 21,4 g de tensioactivo A* y 21,4 g de tensioactivo B** en 75,6 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 602 g de acrilato de 2-etilhexilo, 12,4 g de ácido acrílico, 21,4 g de metacrilato de hidroxiletilo, 60 g de metacrilato de metilo y 60 g de acrilato de etilo.

* El tensioactivo A es un éter sulfato de alcohol graso, sal sódica, de grado de etoxilación aproximadamente igual a 30.

** El tensioactivo B es la sal disódica del hemi éster del ácido sulfosuccínico de un alcohol etoxilado (de 10 a 12 átomos de carbono).

Ejemplo 5

Preparación de las emulsiones de monómero

5 Emulsión 5.1: se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 10,7 g de tensioactivo B** en 77,2 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 379,3 g de acrilato de butilo y 6,2 g de ácido acrílico.

10 Emulsión 5.2: se disolvieron 10,7 g de tensioactivo A* y 10,7 g de tensioactivo B** en 75,6 g de agua desionizada y se añadieron a un recipiente equipado con un agitador. Al mismo recipiente se añadieron, respectivamente, 302,7 g de acrilato de 2-etilhexilo, 6,2 g de ácido acrílico, 10,7 g de metacrilato de hidroxietilo, 30 g de metacrilato de metilo y 30 g de acrilato de etilo.

15 La mezcla de agua y tensioactivos se puso bajo agitación de alto cizallamiento a 200 rpm en el recipiente. Las mezclas de monómeros se añadieron lentamente a la mezcla de agua y tensioactivos con agitación suficiente para preparar una pre-emulsión de monómeros. El tiempo necesario para la mezcla fue de 10 minutos en todos los ensayos. Las emulsiones de monómeros resultantes eran homogéneas, viscosas y de aspecto lechoso.

* El tensioactivo A es un éter sulfato de alcohol graso, sal sódica, de grado de etoxilación aproximadamente igual a 30.

** El tensioactivo B es la sal disódica del hemi éster del ácido sulfosuccínico de un alcohol etoxilado (de 10 a 12 átomos de carbono).

20 Preparación de iniciador de partida y retardado

El iniciador de partida se preparó añadiendo 2,1 g de persulfato de amonio a 21 g de agua desionizada y removiendo la mezcla con un agitador magnético. Para el iniciador retardado, se disolvieron 1,6 g de persulfato de amonio en 64 g de agua desionizada y se añadieron al reactor en 3 horas de alimentación.

Procedimiento de polimerización

25 Para la iniciación se usaron polimerizaciones radicalarias en emulsión retardadas y polimerización con semilla y el mero papel del tensioactivo en este sistema es simplemente evitar la coagulación manteniendo la estabilidad de las partículas de polímero. Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo usando agua desionizada (DI). La semilla tenía un tamaño de partícula de alrededor de 50 nm y fue usada en la etapa de iniciación de la polimerización con el fin de controlar la distribución de tamaños de partículas. Para el procedimiento de polimerización, se cargaron inicialmente en el reactor 10,7 g de dispersión de polímero semilla de 50 nm con un contenido de sólidos (polímero semilla) del 33 %, el iniciador de partida y agua. La emulsión de monómero 5.1 (emulsión 1) y la mitad del iniciador retardado se alimentaron en paralelo, en dos corrientes, ambas durante el mismo tiempo de alimentación, 1,5 horas, usando una bomba peristáltica y tubería de silicona. El caudal de alimentación fue controlado volumétricamente. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 1 litro de fondo redondo como reactor, con un agitador mecánico, a 180 rpm. El matraz reactor se equipó con un condensador de reflujo, un termopar y un agitador mecánico. Se mantuvo la temperatura de polimerización a 84-86 °C y se incrementó la velocidad de agitación cuando fue necesario. Después de la primera alimentación al reactor, se añadieron al reactor 23,4 g de dispersión de polímero semilla de aproximadamente 50 nm con un contenido de sólidos del 33 % (polímero semilla), para la formación de las partículas pequeñas y se alimentaron durante otra hora y media la emulsión de monómero 5.2 (emulsión 2) y el resto del iniciador retardado. Una vez acabada toda la alimentación, se enjuagó con agua el vaso que contenía la mezcla de monómero y se calentó posteriormente durante 30 minutos. Luego, se enfrió la mezcla de reacción hasta 55 °C y se realizó la reacción redox posterior. Un proceso posterior de polimerización redox proporciona niveles de monómero residual más bajos y/o niveles de compuestos orgánicos volátiles más bajos para los sistemas en emulsión. Como par redox se escogieron hidroperóxido de t-butilo y la sal sódica de un derivado orgánico de ácido sulfónico. En la etapa de neutralización, se usó disolución de amoníaco (28 %) para ajustar el pH a aproximadamente $7,0 \pm 0,5$. A continuación se filtró el polímero en un recipiente adecuado.

Preparación de la película

50 Se aplicó una película de 50 µm de la muestra sobre OPP (polipropileno orientado) con tratamiento "corona" >36 Din mediante un equipo de revestimiento automático a una velocidad de revestimiento de 150 mm/min. La película aplicada se situó en un horno a 70 °C durante 15 minutos.

Caracterización, análisis y ensayos

Las propiedades térmicas de los polímeros se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido (Mettler Toledo, DSC 821e) en una atmósfera de flujo de aire desde -80 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El

ES 2 763 078 T3

contenido de sólidos se midió secando las películas de polímero a 150 °C durante 20 minutos a partir del filtrado con un filtro de 60 micrómetros. El peso de polímero (w1) y el del látex secado (w2) se utilizan en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ sólidos} = (w2 / w1) \times 100$$

5 El contenido de coágulo del látex polimérico se midió una vez que los sólidos filtrables de cualquier medición se secan a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego, el contenido de coágulo se midió mediante el peso de sólido filtrable en 1 litro de dispersión de polímero. (ISO 4576). Se realizaron medidas de monómero libre mediante HS-GC (cromatografía de gases de "espacio de cabeza") (Perkin-Elmer, HS 40 XL, Auto System XL) con detector de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés) y usando N₂ como gas portador.

La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield modelo LVT 3/60 en condiciones ambiente (ISO 3219).

10 El pH de los polímeros se determinó a temperatura ambiente según el estándar ISO 976 con un pHmetro calibrado.

La tensión superficial de las dispersiones de polímero se ha medido mediante el método del anillo Du Nouy según el estándar ISO 1409.

15 El polímero adhesivo se aplicó como revestimiento de una película de BOPP (polipropileno biorientado) con un espesor de 50 µm con aplicador y se secó a 70 °C durante 10 min. Las muestras revestidas con adhesivo se dejaron durante 24 horas en una cámara de ambiente controlado (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % de humedad relativa) antes de ensayar las propiedades relativas a la adhesión. Se cortó una muestra de 25 x 400 mm en la dirección de la máquina y se laminó sobre una placa de ensayo de acero inoxidable limpio usando la presión del dedo. Se registró la fuerza promedio necesaria para despegar la muestra de la placa de ensayo.

20 En el manual técnico FINAT (por "Fédération Internationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur papiers et autres supports", es decir "Federación Internacional de fabricantes y transformadores de adhesivos y termoadhesivos sobre papeles y otros soportes"), la fuerza de desprendimiento ("peel adhesion") se define como la fuerza necesaria para desprender o retirar un material revestido sensible a la presión que se ha aplicado a una placa de ensayo estándar bajo unas condiciones especificadas, en un ángulo y tiempo (velocidad) especificados. En este estudio se ensayaron fuerzas de desprendimiento según el método FTM1 sobre acero inoxidable (SS en la tabla), vidrio, aluminio (Al) y polietileno de baja densidad (LDPE) a 180 °C a 300 mm/min, mediante el equipo Adhesion Release Tester AR 1000. Las condiciones fueron 23 ± 2 °C de temperatura y 50 ± 5 % de humedad relativa.

25 La fuerza de cizallamiento es la cohesión interna y la resistencia al cizallamiento a partir de una superficie estándar y da una indicación del modo de fallo cohesivo o adhesivo. Se aplicó el ensayo de cizallamiento estático según el estándar FTM 8 sobre acero inoxidable (SS), vidrio y polietileno de baja densidad (LDPE) a 23 °C; el equipo de ensayo fue un 10 Bank Shear RT-10.

30 El valor de pegajosidad en lazo ("loop tack") de los PSA se expresa como la fuerza necesaria para separar, a una velocidad especificada, un lazo o bucle de material que se ha puesto en contacto con un área especificada de una superficie estándar (FTM 9). La pegajosidad en lazo se midió sobre acero inoxidable mediante un equipo Loop Tack Tester LT-1000.

35

Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

	Referencia del mercado	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ej. 5
Ensayo de desprendimiento, sobre vidrio	5,8	9,6 A.T.	7	5,52	4,92	11,2 A.T.
Ensayo de desprendimiento, sobre HDPE	3,2	4,37	1,5	2,17	2,75	3,57
Ensayo de desprendimiento, sobre LDPE	1,6	2,92	1,25	1,37	2,55	2,71
Ensayo de desprendimiento, sobre acero inoxidable (SS)	6,8	9,0 A.T.	6	7,55	5,02	11,3 A.T.
Ensayo de desprendimiento, BOPP, sobre Al pintado	2,1	2,8	2,68	2,84	1,8	9,2 A.T.
Ensayo de desprendimiento, BOPP, sobre PVC	2	2,22	2,12	2	1,57	8,0 A.T.

ES 2 763 078 T3

Pegajosidad en lazo, sobre HDPE, N/25 mm	4,5	4	2,8	4	2,4	4,0
Pegajosidad en lazo, sobre vidrio, N/25 mm	11,5	11,9	4,4	9,4	5,4	12,1
Pegajosidad en lazo, sobre acero inoxidable (SS), N/25 mm	8,6	7,3	5,2	8,7	6	10,6
Pegajosidad en lazo, sobre LDPE, N/25 mm	3,4	2,9	1,5	2,1	1,7	2,5
Rendimiento de blanqueamiento con agua*	5	2	3	3	1-2	1
5 peor resultado (blanco); 3 moderado (no blanqueamiento, pero si borroso); 1 el mejor resultado (ningún blanqueamiento)						
Envejecimiento con 7 días a 60 °C						
Ensayo de desprendimiento, sobre vidrio	2,24	5,8	6,5	6,8	4,5	6,4
Ensayo de desprendimiento, sobre HDPE	1	2,65	2,5	2,9	2,58	4,1
Ensayo de desprendimiento, sobre LDPE	0,8	1,46	1,63	1,7	1,78	2,3
Ensayo de desprendimiento, sobre acero inoxidable (SS)	2,3	6,2	6,2	6,8	4,4	5,8
Pegajosidad en lazo, BOPP, sobre HDPE	3,5	3,41	1,71	3,7	2,02	3,19
Pegajosidad en lazo, sobre vidrio	13,4	11,99	11,57	9,43	7,92	14,3
Pegajosidad en lazo, sobre acero inoxidable (SS)	8,6	6,78	10,8	8,5	8,1	10,5
Pegajosidad en lazo, sobre HDPE	0,87	1,45	1,07	0,8	1,13	1,5

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica polimodal formada por polimerización radicalaria en emulsión de, principalmente, monómeros de ésteres de ácido acrílico de alcoholes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono que forman homopolímeros que tienen Tg por debajo de -15 °C, caracterizada por que
- 5 la composición polimérica polimodal se compone de al menos dos poblaciones diferentes de partículas, de forma que dichas poblaciones difieren en el valor promedio de tamaño de partícula en al menos un factor de 2, donde dichas dos poblaciones diferentes constituyen en conjunto al menos 75 % en peso del contenido polimérico total dentro de dicha composición y siendo la diferencia de Tg entre las dos poblaciones menor de 20 °C, donde
- 10 (a) una población P2 está constituida por al menos 70 % en peso de partículas homogéneas que contienen cadenas de polímero construidas con monómero de acrilato B el cual forma homopolímeros que tienen una Tg inferior a -15 °C, donde el contenido de dicho monómero B en estas cadenas de polímero es de al menos 70 % en peso, y
- 15 (b) una población P1 distinta de P2 en cuanto a composición monomérica y valor promedio de tamaño de partículas, cuyas partículas están constituidas por cadenas poliméricas construidas predominantemente por dos monómeros de acrilato A y B, donde el monómero A da también como resultado un homopolímero con Tg inferior a -15 °C, pero donde A y B se diferencian entre sí en al menos 2 átomos de carbono en la cadena lateral de alcohol;
- estando constituida dicha población P1 por al menos 70 % en peso de monómeros A + B, donde A y B no están copolimerizados al azar, sino en un proceso secuencial por medio del cual un monómero se polimeriza después del otro, induciendo heterogeneidad composicional en aquellas cadenas poliméricas que constituyen las partículas de
- 20 dicha población.
2. La composición polimérica polimodal de la reivindicación 1, que comprende además hasta un 20 % máximo de otros monómeros que dan como resultado homopolímeros con Tg por encima de -15 °C, hasta un 5 % máximo de monómeros funcionales que contienen funcionalidades de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico, monómeros poli-insaturados, epoxi, hidroxilo, amino, amido, dicarbonilo y siloxano, y hasta un 5 % máximo de componentes
- 25 tensioactivos, incluyendo tensioactivos aniónicos y no iónicos, coloides solubles en agua y polielectrolitos capaces de estabilizar partículas de polímero en el medio acuoso.
3. La composición polimérica de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el monómero A de acrilato es acrilato de n-butilo (BA).
4. La composición polimérica de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en la que el monómero de acrilato B es acrilato de 2-etilhexilo (2EHA) o acrilato de octilo.
- 30 5. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la suma de las poblaciones P₁ y P₂ constituye más del 90 % en peso del polímero.
6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la suma de las poblaciones P₁ y P₂ representa la población completa de partículas presentes en la composición de polímero.
- 35 7. Uso de la composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como adhesivo sensible a la presión, en particular para materiales en forma de película, especialmente para películas transparentes y semitransparentes que presentan una resistencia excelente al blanqueamiento cuando se exponen al agua.
8. Un procedimiento para producir la composición de polímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:
- 40 de manera separada, proporcionar un polímero semilla que tiene un tamaño de partícula promedio de 10 nm a 100 nm, proporcionar una primera emulsión de monómero que contiene monómero A y proporcionar una segunda emulsión de monómero que comprende monómero B, respectivamente; polimerizar la primera emulsión de monómero mediante polimerización radicalaria en emulsión en un medio de polimerización acuoso que contiene un primer polímero semilla; añadir un segundo polímero semilla y la segunda emulsión de monómero al medio de
- 45 polimerización; y polimerizar la segunda emulsión de monómero, para producir partículas de las poblaciones P₁ y P₂.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el monómero A se polimeriza en al menos el 90 %, antes de añadir el monómero B al medio de polimerización para polimerizar las partículas de la población P₁.
10. El procedimiento de las reivindicaciones 8 o 9, en el que mientras se añade el monómero B y continúan creciendo las partículas de la población P₁, el monómero B produce simultáneamente las partículas de la población
- 50 P₂, lo que da como resultado una población P₂ de partículas constituidas por al menos 70 % en peso de monómero B.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende además un tratamiento redox post polimerización para reducir el nivel de monómero residual por debajo del 1 %.