

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 301**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 6/22</b>	(2006.01)	<b>C09J 7/21</b>	(2008.01)
<b>C08J 7/00</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/00</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/82</b>	(2006.01)		
<b>C09J 7/30</b>	(2008.01)		
<b>C08J 3/16</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/10</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/32</b>	(2006.01)		
<b>C09J 133/08</b>	(2006.01)		
<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/EP2014/054797**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154483**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14710234 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2978778**

54 Título: **Procedimiento para la coagulación de dispersiones de polímero mediante microesferas expandibles**

30 Prioridad:

**28.03.2013 EP 13161695**

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

**24.09.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIETSCH, INES;  
HECKHOFF, LARS;  
RANFT, MEIK;  
SCHULER, PETER y  
KUNTZ, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 784 301 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la coagulación de dispersiones de polímero mediante microesferas expandibles

La invención se refiere a un procedimiento para la coagulación de una dispersión acuosa de polímero, en el que la dispersión acuosa de polímero contiene polímero disperso en fase acuosa, así como microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica, la dispersión de polímero es coagulada mediante aporte de energía, y la masa coagulada es descargada mediante una abertura de distribución.

Los adhesivos acuosos, por ejemplo adhesivos de laminación y adhesivos sensibles a la presión, son procesados a escala industrial en instalaciones de recubrimiento continuo. Al respecto, los adhesivos acuosos son aplicados con un sistema adecuado de recubrimiento sobre un soporte en forma de pista que corre rápidamente, por ejemplo de papel o un polímero termoplástico (láminas de polímero), con el espesor de capa deseado. Después de ello tiene que ocurrir un secado tan rápidamente como sea posible. El soporte recubierto pasa para ello con la misma velocidad a un aparato de secado. Después del secado, en general se enrolla el soporte y posteriormente es procesado adicionalmente hasta artículos autoadhesivos, en particular es impreso y cortado. Para el secado es necesaria una cantidad muy grande de calor. Durante el secado, el aglutinante es transformado en película hasta una lámina cerrada de polímero; la duración del secado y también las condiciones de secado influyen en la calidad de la película obtenida de polímero y con ello también en las posteriores propiedades técnicas de aplicación del artículo autoadhesivo.

Los adhesivos de producto fundido, los denominados termoencolados, no contienen solvente ni agua. Se trata de los denominados sistemas 100%. Sin entrecruzamiento químico posterior, un adhesivo de producto fundido es naturalmente estable frente al calor sólo hasta su temperatura de solidificación como máximo, y las fuerzas de adhesión son limitadas sin entrecruzamiento posterior. Estas desventajas pueden ser evitadas concretamente mediante entrecruzamiento posterior por ejemplo mediante agentes de entrecruzamiento de epóxido o agentes de entrecruzamiento de isocianato o mediante uso de adhesivos de producto fundido que pueden entrecruzarse con UV, sin embargo un entrecruzamiento posterior requiere un elevado coste en equipos y/o tiempo.

Por ello, fue objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento, que combine tanto como sea posible las ventajas específicas en cada caso de un uso de adhesivos de producto fundido por un lado y adhesivos de dispersión por otro, y que simultáneamente minimice tanto como sea posible las respectivas desventajas específicas. Por ello, fue objetivo de la presente invención en particular, poner a disposición un procedimiento para la aplicación de sistemas de adhesivo en base a dispersiones acuosas de polímero, en el que las dispersiones de polímero sean llevadas hasta la coagulación de manera focalizada, aunque a pesar de ello no exhiban problemas de estabilidad durante la síntesis, es decir sean estables frente a una población prematura, hasta la aplicación. Mediante la coagulación focalizada de la dispersión de polímero deberían establecerse de modo similar fuerzas de adhesión, tan rápidamente como sea posible, como para un sistema de termoencolado.

De modo sorprendente se encontró que con el procedimiento descrito en detalle posteriormente, mediante coagulación, preferiblemente en una boquilla que puede ser calentada, puede generarse una cuerda de polímero que exhibe propiedades de adhesión similares a las de una película de adhesivo generada y secada de modo corriente, aunque la fuerza de adhesión es establecida en tiempo claramente más corto.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la coagulación de una dispersión acuosa de polímero, en el que

- se pone a disposición una dispersión acuosa de polímero, que contiene por lo menos un polímero disperso en fase acuosa así como microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica,
- la dispersión de polímero es coagulada mediante aporte de energía, y
- la masa coagulada es descargada mediante una abertura de distribución, preferiblemente en forma de una boquilla.

El aporte de energía para la coagulación ocurre por vía térmica o tanto por vía térmica como también mediante cizallamiento. El componente más importante de una masa para recubrimiento o adhesiva (denominada de manera resumida en lo sucesivo también como masa para recubrimiento) es el aglutinante o adhesivo (denominado de manera resumida también como aglutinante). La masa acuosa de recubrimiento contiene como aglutinante preferiblemente una dispersión acuosa de polímero. El contenido de polímero (aglutinante) en la dispersión acuosa es preferiblemente de 20 a 70 % en peso, en particular 50 a 65 % en peso.

En particular, el polímero disperso en la dispersión acuosa es obtenible mediante polimerización de compuestos polimerizables por radicales (monómeros) o se trata de polímeros obtenibles mediante policondensación como por ejemplo poliuretanos. Preferiblemente la dispersión acuosa de polímero es preparada mediante polimerización en emulsión. Por ello, el polímero disperso en la dispersión acuosa es preferiblemente un polimerizado en emulsión.

En lo sucesivo, la expresión (met)acril... y expresiones similares son una representación abreviada de "acril- o metacril-".

Preferiblemente el polímero consiste en por lo menos 40 % en peso, de modo particular preferiblemente en por lo menos 60 % en peso, de modo muy particular preferiblemente en por lo menos 80 % en peso de los denominados monómeros principales. Los monómeros principales son elegidos de entre alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-(met)acrilatos, vinilésteres de

ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, viniléteres de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Preferiblemente el polímero disperso consiste en más de 40 % en peso de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (met)acrilatos.

- 5 Se mencionan por ejemplo alquilésteres de ácido (met)acrílico con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como por ejemplo metilmetacrilato, metilacrilato, n-butilacrilato, etilacrilato y 2-etilhexilacrilato. En particular son adecuadas también mezclas de los alquilésteres de ácido (met)acrílico. Son vinilésteres de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C por ejemplo vinillaurato, vinilestearato, vinilpropionato, vinilésteres de ácido versático y vinilacetato. Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración viniltolueno, alpha- y para-metilestireno, alpha-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Son ejemplos de nitrilos el acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo se mencionan por ejemplo vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Se prefieren los viniléteres de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos, se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno. Los polímeros o copolímeros obtenidos a partir de butadieno o isopreno pueden ser hidrogenados también a continuación.

20 Como monómeros principales se prefieren ésteres de vinilo, preferiblemente vinilacetato, en particular también en combinación con etileno (abreviado copolímeros de vinilacetato/etileno), butadieno, en particular también en combinación con estireno (abreviado copolímeros de butadieno/estireno) y los alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>-(met)acrilatos, en particular alquil C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>-(met)acrilatos (abreviado como poliacrilatos) en los que en cada caso se prefieren de modo particular poliacrilatos.

De modo muy particular, como monómeros principales se prefieren alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> (met)acrilatos; se mencionan en particular metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-hexilacrilato, octilacrilato y 2-etilhexilacrilato así como mezclas de estos monómeros. El polimerizado en emulsión consiste preferiblemente en más de 40 % en peso, en particular en más de 60 % en peso, de modo particular preferiblemente en más de 80 % en peso de alquil C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> (met)-acrilatos.

- 25 Aparte de los monómeros principales, el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros son monómeros que contienen también por ejemplo grupos hidroxilo, en particular hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>- (met)acrilatos, monómeros que contienen grupos (met)acrilamida y grupos ureido como ureido(met)acrilatos.

- 30 Como otros monómeros se mencionan además feniloxietilglicolmono-(met) acrilato, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, amino(met)acrilatos como 2-aminoetil-(met)-acrilato. Los monómeros que, aparte del enlace doble portan aún otros grupos funcionales, por ejemplo isocianato, amino, hidroxilo, amido o glicidilo, pueden mejorar por ejemplo la adherencia a los sustratos. Entran en consideración en particular también lactamas cíclicas como N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

- 35 Otro grupo de polímeros dispersos en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención de polímero son poliuretanos, en particular poliuretanos adhesivos a temperatura ambiente (20 °C). Entra en consideración preferiblemente un poliuretano que está constituido predominantemente por poliisocianatos, en particular diisocianatos, y, como asociados de reacción, poliesterdioles, polieterdioles o sus mezclas. Preferiblemente el poliuretano está constituido hasta por lo menos 40 % en peso, de modo particular preferiblemente hasta por lo menos 60 % en peso y de modo muy particular preferiblemente hasta por lo menos 80 % en peso de diisocianatos, polieterdioles y/o poliesterdioles. Preferiblemente el poliuretano contiene poliesterdioles en una cantidad mayor que 10 % en peso, de modo particular preferiblemente mayor que 30 % en peso, en particular mayor que 40 % en peso o mayor que 50 % en peso, de modo muy particular preferiblemente mayor que 60 % en peso, referida al poliuretano. En particular, como componentes constituyentes se usan poliesterdioles. En caso que se usen poliesterdioles en mezcla con polieterdioles, preferiblemente por lo menos 50 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 80 % molar, de modo muy particular preferiblemente 100 % molar de la mezcla de poliester- y polieterdioles, son poliesterdioles.

En conjunto, el poliuretano está constituido preferiblemente por:

- a) diisocianatos,  
b) dioles, de los cuales
- 50 b1) 10 a 100 % molar, referido a la totalidad de la cantidad de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 500 a 5.000 g/mol,  
b2) 0 a 90 % molar, referido a la totalidad de la cantidad de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
- 55 c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que además portan al menos un grupo hidrofílico o un grupo potencialmente hidrofílico, mediante el cual se causa la capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos,

d) opcionalmente otros compuestos polivalentes diferentes de los monómeros (a) a (c), con grupos reactivos en los cuales se trata de grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y

e) opcionalmente compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (d), con un grupo reactivo en el que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

5 La dispersión acuosa de polímero o el aglutinante es preferiblemente un adhesivo, de modo particular preferiblemente un adhesivo sensible a la presión. Bajo el concepto de adhesivo sensible a la presión se entiende al respecto un adhesivo pegajoso permanente a temperatura ambiente (20 °C). Es un rasgo de un adhesivo sensible a la presión, una adhesión suficiente (adhesividad) asociada con una cohesión necesaria (cohesividad interior en la capa de adhesivo).

10 Para adhesivos, la temperatura (T<sub>g</sub>) de transición vítrea del polímero (aglutinante) es en general menor o igual que +15 °C, para adhesivos sensibles a la presión es en general preferiblemente menor o igual que 0 °C. Preferiblemente la T<sub>g</sub> es de -65 a +10 °C, de modo particular preferiblemente -65 a menor o igual que 0 °C, de modo muy particular preferiblemente de -65 a -10 °C, o -65 a -20 °C. La temperatura de transición vítrea es determinada mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio").

15 Además, la dispersión acuosa de polímero contiene microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica. Las microesferas termoplásticas expandibles, que comprenden una concha de polímero termoplástico y un agente propelente incluido en ella, son obtenibles comercialmente bajo la marca EXPANCEL®. Por regla general, en tales microesferas el agente propelente es un líquido con un punto de ebullición no mayor que la temperatura de ablandamiento de la envoltura de polímero termoplástico. La temperatura de ablandamiento de la envoltura de polímero, normalmente correspondiente a su temperatura T<sub>g</sub> de transición vítrea, está preferiblemente dentro del intervalo de 0 a 140 °C, con máxima preferencia de 30 a 100 °C. En el calentamiento se evapora el agente propelente y se eleva al respecto la presión interior y simultáneamente se ablanda la concha, lo cual conduce a un considerable aumento de tamaño de las microesferas. La temperatura a la cual comienza la expansión se llama T<sub>inicio</sub>, mientras la temperatura a la cual se alcanza la máxima elongación, se denomina como T<sub>máx</sub>. La T<sub>inicio</sub> para las microesferas expandibles es preferiblemente de 40 a 140 °C, con máxima preferencia es de 50 a 100 °C. T<sub>máx</sub> de las microesferas expandibles es mayor que T<sub>inicio</sub> y es preferiblemente de 80 a 200 °C, con máxima preferencia de 100 a 170 °C.

20 Las microesferas expandibles son obtenibles en múltiples formas, por ejemplo como partículas secas que fluyen libremente, como pasta líquida acuosa o como tortas húmedas parcialmente deshidratadas. Las microesferas expandibles pueden ser fabricadas mediante polimerización de monómeros con insaturación etilénica en presencia de un agente propelente. Por ejemplo en los documentos WO 2004/113613, WO 2007/142593 así como en la literatura allí citada se encuentran descripciones detalladas de diferentes microesferas expandibles y de su fabricación.

25 El contenido de microesferas expandibles en la dispersión acuosa es preferiblemente de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 10 % en peso.

35 El contenido de agente propelente incluido en las microesferas es preferiblemente de 5 a 50 % en peso, o de 10 a 50 % en peso, de 15 a 40 % en peso y de modo particular preferiblemente de 20 a 35 % en peso, referido a la masa de las microesferas. Por regla general, el agente propelente es un líquido con un punto de ebullición no mayor que la temperatura de ablandamiento de la concha de polímero termoplástico y puede comprender hidrocarburos como propano, n-pentano, isopentano, neopentano, butano, isobutano, hexano, isohexano, neohexano, heptano, isoheptano, octano o isooctano o mezclas de ellos. Aparte de estos, pueden usarse también otros tipos de hidrocarburos, como éter de petróleo, o hidrocarburos clorados o fluorados como cloruro de metilo, cloruro de metileno, dicloroetano, dicloroetileno, tricloroetano, tricloroetileno, triclorofluorometano, hidrocarburos perfluorados, etc. Los agentes propelentes preferidos comprenden isobutano, sólo o en mezclas con uno o varios otros hidrocarburos. El punto de ebullición a presión normal está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente -50 a aproximadamente 100 °C, con máxima preferencia de aproximadamente -20 a aproximadamente 50 °C, en particular de aproximadamente -20 a aproximadamente 30 °C.

45 El tamaño de partícula de las microesferas no expandidas, representado como la mediana de volumen D(0,5), es preferiblemente de 1 a 500 µm, preferiblemente de 5 a 100 µm o de 5 a 40 µm. el tamaño de partícula puede ser determinado por ejemplo mediante dispersión de luz láser. El concepto de microesferas expandibles se refiere a microesferas expandibles, que no habían sido ampliadas previamente, es decir microesferas expandibles no expandidas.

50 Las microesferas pueden ser añadidas en diferentes formas de aplicación a la dispersión de polímero. Por ejemplo en forma seca con un contenido de sólidos de preferiblemente mayor que 95 % en peso o forma húmeda, no completamente seca, con un contenido de sólidos de preferiblemente 55 a 85 % en peso o en forma de una suspensión acuosa (pasta líquida) con un contenido de sólidos de preferiblemente 5 a 55 % en peso o de 35 a 50 % en peso.

55 La envoltura de polímero termoplástico de las microesferas expandibles puede estar formada por uno o varios homopolímeros, que son obtenibles mediante polimerización de monómeros con insaturación etilénica. Son monómeros adecuados para ello por ejemplo ésteres de ácido acrílico, como metilacrilato o etilacrilato; ésteres de ácido metacrílico como metilmetacrilato, isobornilmetacrilato o etilmetacrilato; monómeros que contienen grupos nitrilo, como

acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alpha-cloroacrilonitrilo, alpha-etoxiacrilonitrilo, fumaronitrilo o crotonitrilo; halogenuros de vinilo como cloruro de vinilo; ésteres de vinilo como vinilacetato; vinilpiridina; halogenuros de vinilideno, como cloruro de vinilideno; estirenos como estireno, estirenos o alpha-metilestirenos halogenados; dienos, como butadieno, isopreno o cloropreno; viniléteres, en particular aquellos con sólo un enlace C-C doble. Los ejemplos de viniléteres comprenden alquilviniléteres, los grupos alquilo preferiblemente con 1 a 10 átomos de C, con máxima preferencia de 1 a 5 átomos de C, por ejemplo metilviniléter, etilviniléter, propilviniléter, isopropilviniléter, butilviniléter, isobutilviniléter, tert-butilviniléter, sec.-butilviniléter y sus mezclas, de los cuales se prefieren de modo particular metilviniléter y etilviniléter. Uno o varios átomos de hidrógeno en el grupo alquilo pueden estar sustituidos con un grupo funcional, como hidroxilo, ácido carboxílico, amina, éter etc., por ejemplo etilenglicolviniléter. Así mismo puede usarse cualquier mezcla de los monómeros mencionados anteriormente.

Preferiblemente los monómeros comprenden por lo menos un monómero de éster de ácido (met)acrílico, con máxima preferencia por lo menos un éster de ácido metacrílico, como metilmetacrilato. La cantidad de ellos en la envoltura de polímero es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 80 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros. Preferiblemente los monómeros comprenden también por lo menos un halogenuro de vinilideno, con máxima preferencia cloruro de vinilideno. La cantidad de ellos en la envoltura de polímero es preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros. Con máxima preferencia los monómeros comprenden tanto por lo menos un monómero de éster de (met)acrilo y por lo menos un monómero de halogenuro de vinilideno. Preferiblemente los monómeros comprenden por lo menos un monómero que contiene nitrilo, con máxima preferencia por lo menos uno elegido de entre acrilonitrilo y metacrilonitrilo, en particular acrilonitrilo. La cantidad de ellos en la envoltura de polímero es preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros.

En una forma ventajosa de realización, los monómeros comprenden por lo menos un monómero de éster acrílico, por lo menos un halogenuro de vinilideno y por lo menos un monómero que contiene nitrilo. El polímero de la concha puede ser por ejemplo un copolímero obtenible de monómeros que comprenden metilmetacrilato en una cantidad preferida de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 80 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros, cloruro de vinilideno en una cantidad preferida de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros y acrilonitrilo en una cantidad preferida de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 % en peso, con máxima preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 % en peso de la totalidad de la cantidad de los monómeros. Para la envoltura de polímero son adecuados también copolímeros de monómeros que comprenden 20 a 80 % en peso de acrilonitrilo y 1 a 70 % en peso de viniléter con sólo un enlace C-C doble, en la que la totalidad de la cantidad del acrilonitrilo y del viniléter es de 30 a 100 % en peso, preferiblemente de 50 a 100 % en peso o de 65 a 100 % en peso de los monómeros con insaturación etilénica. Los monómeros con insaturación etilénica comprenden preferiblemente de 1 a 60 % en peso, 1 a 50 % en peso, 5 a 50 % en peso o 5 a 30 % en peso de viniléter con sólo un enlace C-C doble, así como preferiblemente de 40 a 80 % en peso, con máxima preferencia de 50 a 70 % en peso de acrilonitrilo así como preferiblemente además metacrilonitrilo, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, con máxima preferencia de 5 a 40, y preferiblemente además uno o varios ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico y mezclas de ellos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso.

Preferiblemente, la concha de las microesferas está formada por un copolímero de monómeros con insaturación etilénica que comprenden por lo menos un monómero elegido de entre monómeros de éster de ácido (met)acrílico, monómeros de halogenuro de vinilideno, acrilonitrilo y monómeros de viniléter. De modo particular se prefieren copolímeros de monómeros que comprenden alquil(met)acrilato, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo o copolímeros de monómeros que comprenden por lo menos un monómero de viniléter y acrilonitrilo.

Los monómeros para la envoltura de polímero pueden comprender también monómeros multifuncionales que entrecruzan, como por ejemplo divinilbenceno, etilenglicoldi(met)acrilato, di(etilenglicol)di(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, propilenglicoldi(met)acrilato, 1,4-butandiol-di(met)acrilato, 1,6-hexandiol-di(met)acrilato, glicerol-di(met)acrilato, 1,3-butandiol-di(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, 1,10-decandiol(met)-acrilato, pentaeritroltri(met)acrilato, pentaeritroltetra(met)acrilato, dipentaeritrol-hexa(met)acrilato, trialilformaltri(met)acrilato, alil(met)acrilato, trimetilolpropano-tri(met)acrilato, tributanodioldi(met)acrilato, PEG-200-di(met)acrilato, PEG-400-di(met)acrilato, PEG-600-di(met)acrilato, 3-acriloloxiglicolmonoacrilato, triacrilformal, trialilisocianato, trialilisocianurato, diviniléter, etilenglicoldiviniléter, dietilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter, tetraetilenglicoldiviniléter etc. Los monómeros que entrecruzan preferidos de modo particular son por lo menos trifuncionales, por ejemplo pentaeritroltri(met)acrilato, pentaeritroltetra(met)acrilato, dipentaeritrolhexa(met)acrilato, trialilformal-tri(met)acrilato, trimetilolpropano-tri(met)acrilato, triacrilformal, trialilisocianato y trialilisocianurato. Las cantidades de monómeros funcionales que entrecruzan pueden ser por ejemplo de 0,1 a 10 % en peso, o 0,1 a 1 % en peso, o 0,2 a 0,5 % en peso; o de 1 a 3 % en peso de los monómeros con insaturación etilénica, en los que se prefiere 0,1 a 1 % en peso en particular para monómeros por lo menos trifuncionales y 1 a 3 % en peso para monómeros difuncionales.

Aparte de la envoltura de polímero y el agente propelente, las microesferas pueden comprender otras sustancias, que fueron añadidas por ejemplo durante su fabricación, por regla general en una cantidad de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso. Son ejemplos de tales sustancias los agentes sólidos de suspensión, como por ejemplo una o varias sustancias elegidas de entre almidones, polímeros entrecruzados, goma agar, celulosa transformada en derivado, como por ejemplo metilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, ácido silícico, arcillas coloidales, como por ejemplo tiza y bentonita, y/o una o varias sales, óxidos o hidróxidos de metales como Al, Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni y Mn, por ejemplo una o varias sustancias elegidas de entre fosfato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, oxalato de calcio e hidróxidos de aluminio, hierro, zinc, níquel o manganeso. En caso de estar presentes, estos agentes sólidos de suspensión están dispuestos normalmente principalmente en la superficie exterior de la concha de polímero.

Preferiblemente, las microesferas expandibles se caracterizan porque las microesferas exhiben una concha de polímero termoplástico y agente propelente incluido allí, preferiblemente isobutano, en las que en las microesferas está incluido preferiblemente 17 a 40 % en peso de agente propelente y las microesferas en estado no expandido exhiben un tamaño de partícula (mediana de volumen  $D(0,5)$ ) de 5 a 40  $\mu\text{m}$ .

La dispersión acuosa de polímero (masa de recubrimiento), en particular el adhesivo acuoso sensible a la presión, puede consistir sólo en el polímero disperso en el agua (aglutinante) y las microesferas, pero también puede incluir aún otros aditivos. Para adhesivos sensibles a la presión entran en consideración por ejemplo las denominadas resinas que confieren carácter pegajoso (promotores de adhesividad). Los promotores de adhesividad son por ejemplo resinas naturales, como resinas de colofonia y sus derivados que surgen por dismutación, formación de isómeros, polimerización, dimerización, hidrogenación. Los grupos ácidos de esta resina pueden estar presentes en su forma de sal (con por ejemplo iones contrarios mono- o polivalentes) o preferiblemente en su forma esterificada. Los alcoholes que son usados para la esterificación pueden ser mono- o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. Los promotores preferidos de adhesividad son resinas de colofonia naturales o modificadas de modo químico. Las resinas de colofonia consisten predominantemente en ácido abiético o derivados de ácido abiético. Otros aditivos para la elevación del carácter pegajoso (promotores de adhesividad) son polímeros de bajo peso molecular como por ejemplo poliácridatos que tienen ácido, con temperaturas vítreas en el intervalo de  $-60$  a  $-20$   $^{\circ}\text{C}$ . Los polímeros de bajo peso molecular aplicables como promotores de adhesividad tienen un promedio ponderado de peso molecular preferiblemente menor que 500.000, preferiblemente de 1.500 a 45.000 o de 2.000 a 20.000 y pueden ser añadidos a la dispersión de polímero por ejemplo en forma de un sistema 100%. Los promotores de adhesividad están presentes en la dispersión acuosa de polímero preferiblemente en cantidades de 1 a 40 % en peso, en particular de 5 a 30 % en peso. Otros aditivos que pueden estar presentes en la dispersión acuosa, son por ejemplo antioxidantes, materiales de relleno, colorantes, agentes auxiliares de fluidez y plastificantes.

Las dispersiones preferidas de polímero se caracterizan porque el contenido de polímero disperso en la dispersión de polímero es de 20 a 75 % en peso, preferiblemente 40 a 70 % en peso, el contenido de las microesferas en la dispersión de polímero es de 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 10 % en peso y el contenido total de sólidos de la dispersión acuosa de polímero es de 30 a 80 % en peso, preferiblemente 40,5 a 80 % en peso o 45 a 75 % en peso. Eso corresponde a un contenido de agua de 20 a 70 % en peso, o de 20 a 59,5 % en peso o de 25 a 55 % en peso.

La viscosidad de la masa de recubrimiento, antes de la coagulación es en particular de 50 a 3.000 mPas, de modo particular preferiblemente 100 a 2.000 mPas. Las viscosidades son medidas de acuerdo con DIN EN ISO 3219 (23  $^{\circ}\text{C}$ , 250 1/s).

Para la inducción de la coagulación se calientan las dispersiones acuosas de polímero. De modo particular se prefiere un calentamiento y cizallamiento simultáneos. El calentamiento ocurre preferiblemente a una temperatura de 50 a 150  $^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente 60 a 110  $^{\circ}\text{C}$ . Al respecto, la temperatura es mayor o igual que  $T_{\text{inicio}}$  de las microesferas que se expanden. El calentamiento puede ocurrir mediante el paso a través de una abertura de distribución que puede ser calentada, en particular a través de una boquilla que puede ser calentada o mediante la introducción de gases calientes, en particular de aire calentado o de vapor de agua.

En el cizallamiento se prefieren tasas de cizallamiento en un intervalo de 100 a 500.000 1/s. El cizallamiento puede ocurrir mediante el paso a través de un micro canal con diámetros de preferiblemente 0,5 a 10 mm.

Es objetivo de la invención también un procedimiento en el que se aplica una dispersión de polímero en forma coagulada sobre por lo menos un sustrato o en el que se recubre por lo menos un sustrato con dispersión de polímero coagulada de acuerdo con la invención. Preferiblemente la dispersión de polímero es una dispersión de adhesivo, que es aplicada preferiblemente en forma de cuerda sobre por lo menos un sustrato. Preferiblemente, la aplicación de la masa de recubrimiento coagulada ocurre con una boquilla. El recubrimiento ocurre preferiblemente en un proceso continuo. Los sustratos o los materiales de soporte pueden ser preferiblemente papel, cartulina o cartón.

En un procedimiento preferido, la dispersión de polímero es una dispersión de adhesivo, que es aplicada en forma coagulada sobre una zona sellable de un empaque de cartón y el empaque de cartón es sellado mediante la dispersión coagulada de adhesivo aplicada.

También es objetivo de la invención el uso de microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica, para la

coagulación de dispersiones acuosas de polímero, de acuerdo con la reivindicación 16.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención surgen las siguientes ventajas:

5 Mediante la coagulación de la dispersión de polímero ocurre un rápido establecimiento de las fuerzas de adhesión, que están en el ámbito de los sistemas de termoencolado. Esto no es posible mediante sistemas convencionales de aplicación de dispersiones de adhesivos acuosos sensibles a la presión, de modo que las dispersiones de adhesivo sensible a la presión hasta ahora no se podían aplicar en el sellado de cartón.

### Ejemplos

Materiales de entrada:

10 PD 1: Dispersión acuosa de un copolímero de éster de ácido acrílico, preparada mediante polimerización en emulsión en dos etapas, en la que primero se realiza polimerización de 80 partes en peso de una emulsión 1 de monómero y a continuación de 20 partes en peso de una emulsión 2 de monómero.

Emulsión 1 de monómero: consistente en 90 partes en peso de n-butilacrilato, 2 partes en peso de hidroxipropilacrilato, 6,4 partes en peso de metilmetacrilato y 1,6 partes en peso de ácido acrílico.

15 Emulsión 2 de monómero: consistente en 86,5 partes en peso de n-butilacrilato, 2 partes en peso de hidroxipropilacrilato, 3,6 partes en peso de glicidilmetacrilato, 6,3 partes en peso de metilmetacrilato y 1,6 partes en peso de ácido acrílico, contenido de sólidos = 61,9%, T<sub>g</sub> = -35°C

Polímero 1: acResin ® 3500; poli(n-butiléster de ácido acrílico) que tiene grupos carboxilo, valor K aproximadamente 11-16, contenido de sólidos = 100%

20 Expancel® 031 DU 40 microesferas expandibles no expandidas, secas, tamaño de partícula D(0,5) 10-16 µm; T<sub>inicio</sub> 80-95 °C; T<sub>max</sub> 120-135 °C

Se preparan mezclas de las dispersiones acuosas de polímero y las micropartículas expandibles. Las mezclas son calentadas mediante paso a través de un capilar que puede ser calentado y simultáneamente sometidas a cizallamiento. Se calienta a máximo 120 °C. El capilar tiene un diámetro de 1 mm y una longitud de 175 mm. La tasa de cizallamiento es de 150 1/s.

25 Al respecto, la dispersión coagula, lo cual se muestra por la formación de una cuerda extrudible. De modo particular es ventajoso que se forma una cuerda (en forma de gusano) que, a pesar del agua restante remanente, establece tanto una adhesión al papel o cartón, como también una cohesión interior, mediante la cual se contrarrestan las fuerzas de restauración en el sellado del cartón.

30 Prueba de adhesión: para una descarga de cuerda, ocurre una aplicación sobre un papel de prueba, contra el cual se presiona otro papel con aproximadamente 10 N/cm<sup>2</sup>. Después de aproximadamente 3-5 segundos se libera la adhesión. Se reconoce la buena adhesión y rápido establecimiento de la cohesión interna, por un desgarre del papel.

En la siguiente tabla se compilan los resultados.

Tabla 1: Resultados de prueba de dispersiones de polímero

Ejemplo	Composición	Temperatura en el capilar	Resultado
1 (comparación)	PD1 0 % en peso de microesferas	117°C	Sin coagulación, sin formación de cuerda
2	PD1 1 % en peso de microesferas	104°C	Coagulación, formación de cuerda, algún desgarre en el papel
3	PD1 1 % en peso de microesferas 10 % en peso de polímero 1	91°C	Coagulación, formación de cuerda, desgarre del papel

35 Los resultados muestran que los ejemplos 2 y 3 de acuerdo con la invención hacen posible una descarga de cuerda y además la cuerda generada puede establecer también una fuerza de adhesión, de modo que se hace posible la adhesión de papel. Por el contrario, el ejemplo 1 no de acuerdo con la invención no coagula y no resulta una cuerda.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la coagulación de una dispersión acuosa de polímero, en el que
  - se pone a disposición una dispersión acuosa de polímero, que contiene por lo menos un polímero disperso en fase acuosa, así como microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica,
  - 5 - la dispersión de polímero coagula mediante aporte de energía, y
  - la masa coagulada es descargada a través de una abertura de distribución, preferiblemente en forma de una boquilla, en donde el aporte de energía para la coagulación, ocurre de modo térmico o de modo térmico y mediante cizallamiento.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polímero disperso es un polimerizado en emulsión o un poliuretano.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero disperso consiste en más del 40 % en peso de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-(met)acrilatos.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero disperso tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual que 0 °C.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de polímero es un adhesivo, en particular un adhesivo sensible a la presión.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión acuosa de polímero contiene por lo menos un promotor de adhesión en una cantidad de preferiblemente del 1 al 40 % en peso.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de polímero disperso en la dispersión de polímero es del 20 al 75 % en peso, el contenido de las microesferas en la dispersión de polímero es del 0,1 al 20 % en peso y el contenido total de sólidos de la dispersión acuosa de polímero preferiblemente es del 30 al 80 % en peso.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las microesferas exhiben una concha de polímero termoplástico y agente propelente allí incluido, preferiblemente isobutano, en donde las microesferas en estado no expandido exhiben un tamaño de partícula con una mediana de volumen D(0,5) de 5 a 40 µm.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la concha de las microesferas está formada por un copolímero de monómeros con insaturación etilénica que comprende por lo menos un monómero elegido de entre monómeros de éster de ácido (met)acrílico, monómeros de halogenuro de vinilideno, acrilonitrilo y monómeros de éter de vinilo.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la concha de las microesferas está formada por un copolímero de monómeros que comprenden alquil(met)acrilato, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo o de monómeros que comprenden por lo menos un monómero de éter de vinilo y acrilonitrilo.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las microesferas exhiben una temperatura de inicio de expansión T<sub>inicio</sub> de 40 a 140 °C y una temperatura de expansión máxima T<sub>max</sub> que es mayor que T<sub>inicio</sub> y está en el intervalo de 80 a 200 °C.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la coagulación ocurre por vía térmica mediante calentamiento a una temperatura de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 110 °C, o porque la coagulación ocurre por vía térmica mediante calentamiento a una temperatura de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 110 °C, y simultáneamente mediante cizallamiento con tasas de cizallamiento de 100 a 500.000 1/s.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa coagulada es aplicada sobre por lo menos un sustrato.
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la dispersión de polímero es una dispersión de adhesivo, que es aplicada en forma coagulada sobre por lo menos un sustrato, elegido de entre papel, cartulina y cartón.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la dispersión de polímero es una dispersión de adhesivo, que es aplicada en forma coagulada sobre una zona soldable de un embalaje de cartón y el embalaje de cartón es sellado mediante la dispersión coagulada de adhesivo aplicada.
- 50 16. Uso de microesferas termoplásticas expandibles por vía térmica, para la coagulación de dispersiones acuosas de polímero, en donde el aporte de energía para la coagulación ocurre por vía térmica o por vía térmica y mediante cizallamiento.