

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 777**

51 Int. Cl.:

C09J 105/00 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C09J 7/38 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2015 PCT/EP2015/065816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15744496 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3169742**

54 Título: **Adhesivos sensibles a la presión**

30 Prioridad:

15.07.2014 WO PCT/CN2014/082232

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

18.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;
GROSS, MICHAEL;
WILMS, VALERIE y
HUILLOT, LISA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 806 777 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

Adhesivos sensibles a la presión

- 5 La presente invención se refiere a una formulación, que comprende: i) una dispersión de polímero acuosa, que comprende: a) al menos un homopolímero o copolímero P que contiene, en forma de unidades polimerizadas, al menos un monómero etilénicamente insaturado; b) al menos el 6 % en peso, basándose en el total del monómero etilénicamente insaturado, de al menos un compuesto de sacárido S; en la que en a) el al menos un homopolímero o copolímero P se obtiene mediante la polimerización del al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S de b); ii) al menos un agente adherente.
- 10 La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de la formulación de la invención, al uso de esta formulación como adhesivo o para la producción de láminas autoadhesivas, cintas autoadhesivas, etiquetas autoadhesivas o etiquetas de lavado y a una lámina autoadhesiva, una cinta autoadhesiva, una etiqueta autoadhesiva o una etiqueta de lavado que comprende la formulación de la invención.
- 15 El documento US 6.558.792 B1 desvela una composición de adhesivo sensible a la presión adecuada para fines médicos que comprende una base elastomérica de caucho e hidrocoloides solubles en agua o hinchables en agua, en la que la composición de adhesivo incluye una mezcla sustancialmente homogénea del 15-60 % de uno o más componentes de caucho, el 10-60 % de una mezcla de hidrocoloides que incluye un derivado de celulosa, pectina amidada y almidón de patata, el 0-50 % de una o más resinas de agente adherente, el 0-15 % de agente de refuerzo cohesivo, el 0-10 % de un plastificante y el 0-5 % de pigmento. Por lo tanto, se añadió poliisobutileno a un mezclador y se reblandeció, seguido de la adición de carboximetilcelulosa de sodio.
- 20 El documento EP 0 814 140 A2 desvela una composición de adhesivo sensible a la presión (ASP) que incluye un sistema de látex de una dispersión de polímero acuosa derivada de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de un coloide protector soluble en agua. Las composiciones de ASP se usan en la fabricación de una diversidad de artículos que están destinados a acoplarse fácilmente a otro sustrato mediante la aplicación de presión sola. El coloide protector se selecciona del grupo que consiste en carboximetil celulosa y derivados de la misma.
- 25 El documento JPH11158440 A describe una capa de una composición de adhesivo que comprende una base de adhesivo no liberable, un tipo de adhesivo sensible a la presión, una carga de micropartículas (por ejemplo, sílice o almidón), que tiene un diámetro de partícula medio de 0,01 a 40 μm y que no tiene afinidad con la base, y un antioxidante, por lo que se forma un antioxidante fenólico sobre al menos parte de la superficie de una lámina de base.
- 30 El documento EP 0 609 713 A1 desvela una cinta de adhesivo sensible a la presión que comprende una película de sustrato y una capa de adhesivo sensible a la presión que contiene un elastómero polimérico formado sobre al menos una superficie de la película de sustrato, en la que la película de sustrato y/o el elastómero polimérico de la capa de adhesivo sensible a la presión contiene al menos el 20 % en peso, basándose en el peso del elastómero polimérico, de un material biodegradable de alto peso molecular.
- 35 El documento GB846365 A desvela un adhesivo sensible a la presión; a base de elastómeros, tales como un caucho natural, por ejemplo, crepé, o un caucho sintético, por ejemplo, un caucho de polímero o copolímero de butadieno o un caucho de poliisobutileno, que contienen del 1 al 10 % de sílice de 0,01 a 0,03 micrómetros de tamaño de partícula.
- 40 El documento GB1121878 A desvela una composición de adhesivo sensible a la presión que puede cohesionar sustancialmente sin curado que comprende, como ingrediente básico, un polímero elastomérico estereoespecífico no curado de isopreno. La composición también puede contener un agente adherente, un antioxidante compatible, una carga de óxido de metal, almidón como modificador de adhesivo y al menos un plastificante. Los agentes adherentes especificados son una colofonia deshidrogenada, una colofonia hidrogenada, las mezclas de las dos o los ésteres de las mismas, tales como el éster de glicerol de colofonia hidrogenada, y los politerpenos, mientras que el óxido de zinc, el óxido de aluminio y sus mezclas son cargas especificadas, la lanolina, el polibuteno hidrogenado y el aceite mineral blanco son plastificantes especificados y las ditolilaminas, en combinación con una cera de petróleo, son el antioxidante especificado.
- 45 El documento US 4.508.864 A desvela composiciones de adhesivos sensibles a la presión de base acuosa mejoradas que comprenden un látex de un polímero de butadieno-estireno carboxilado y una resina de agente adherente.
- 50 El documento US 2002/0006990 A1 desvela un cohesivo/adhesivo sensible a la presión que comprende los siguientes componentes: 100 partes en peso de caucho natural. Aproximadamente del 5 al 35 %, en peso del caucho, de monómero de acrilato. Aproximadamente del 0,5 al 8 %, en peso del caucho, de ácido acrílico y/o aproximadamente del 1 al 10 %, en peso del caucho, de 4-acetoxiestireno. Aproximadamente del 0 al 20 %, en peso del caucho, de acrilato de etil hexilo. Del 1 al 50 %, en peso del caucho, de un material de partículas duro finamente dividido que sustancialmente no tiene termoplasticidad. Del 0 al 50 %, en peso del caucho, de almidón. Y del 0 al 40 %, en peso del caucho, de látex de estireno-butadieno carboxilado, o látex de policloropreno carboxilado, o látex de vinilpiridina-estireno-butadieno, o látex de caucho natural reticulado previamente, o un adherente o

combinaciones de los mismos.

El látex estabilizado electrostáticamente del injerto de caucho natural y el terpolímero de bloques con aproximadamente el 1,5 % en peso de ácido acrílico y aproximadamente el 28,5 % en peso de metacrilato de metilo y el 0 % en peso de acrilato de etil hexilo se mezcló con dióxido de silicio pirógeno/o precipitado y un almidón.

- 5 El documento WO 2013/083504 A1 desvela un embalaje de papel o cartón producido a partir de aceite mineral contaminado, en el que el embalaje incluye una capa de barrera obtenible mediante la aplicación de una dispersión de polímero acuosa que comprende un copolímero obtenible mediante la polimerización en emulsión de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄, monómeros ácidos, por ejemplo, ácido acrílico o ácido metacrílico, del 0 al 20 % en peso de acrilato de etil hexilo y del 0 al 10 % en peso de monómeros adicionales en un medio acuoso en presencia de un compuesto de carbohidrato, preferentemente en forma de un almidón degradado, en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero está en el intervalo de +10 a +45 °C. La capa de barrera se puede situar sobre una de las superficies del embalaje o formar una de las múltiples capas de un recubrimiento de embalaje de múltiples capas o se puede situar como recubrimiento sobre un lado de una bolsa interna situada dentro del embalaje.

- 15 La calidad de una formulación como adhesivo, o película de adhesivo, depende críticamente de las propiedades de la dispersión de polímero acuosa y del polímero presente en la misma. Por un lado, la adhesión de la película de adhesivo ha de ser de a un alto nivel, con el fin de lograr una buena adhesión al sustrato en el que ha de tener lugar la unión. Esto es frecuentemente problemático, particularmente en el caso de sustratos no polares, tales como plásticos y láminas de plásticos. Al mismo tiempo, la resistencia interna (cohesión) de la película de adhesivo ha de ser lo suficientemente grande como para que el corte no implique ningún tendido o exudación de los bordes, lo que conduciría a la contaminación de las herramientas de corte y a la adherencia de las superficies cortadas. A fin de lograr las propiedades deseadas, se han de usar materias primas caras.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación, especialmente para su uso como adhesivo sensible a la presión, que se base en bajos costes de materia prima. Preferentemente, la formulación tiene un alto valor de cohesión sin un notable valor decreciente de adhesión.

- 25 El objeto se resolvió mediante una formulación, que comprende:

i) una dispersión de polímero acuosa, que comprende:

a) al menos un homopolímero o copolímero P que contiene, en forma de unidades polimerizadas, al menos un monómero etilénicamente insaturado, en el que

- 30 como el al menos un monómero etilénicamente insaturado se emplea una mezcla de monómeros, que consiste en:

a1) del 65 % al 99,8 % en peso de al menos un monómero A, en el que dicho monómero A es al menos un acrilato de alquilo C₂-C₁₂;

- 35 a2) del 0,1 % al 30 % en peso de al menos un monómero B seleccionado del grupo que consiste en un acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un derivado de metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un monómero vinilaromático, un éster de vinilo de ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ alifáticos o mezclas de los mismos;

a3) del 0 % al 10 % en peso de al menos un monómero C, en el que dicho monómero C es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxialquilo;

- 40 a4) del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un monómero D, en el que dicho monómero D es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido,

en la que el total de monómeros A a D es igual al 100 % en peso,

y

b) al menos el 6 % en peso, basándose en el total de monómeros A a D, del al menos un compuesto de sacárido S;

- 45 en la que en a) el al menos un homopolímero o copolímero P se obtiene mediante la polimerización del al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S de b);

ii) al menos un agente adherente.

- 50 El objeto se resolvió adicionalmente mediante un procedimiento para la preparación de la formulación de la invención, el uso de la formulación como adhesivo, el uso de la formulación de la invención para la producción de láminas autoadhesivas, cintas autoadhesivas o etiquetas autoadhesivas y el uso de la formulación de la invención para la producción de una etiqueta de lavado.

La presente invención se aclara adicionalmente mediante las siguientes realizaciones y realizaciones preferidas. Estas se pueden combinar libremente, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

En el sentido de la presente invención, una formulación es una mezcla heterogénea de compuestos, que no están químicamente unidos entre sí o que no se disuelven o difícilmente se disuelven entre sí.

5 Preferentemente, la formulación de la invención es una formulación acuosa.

En el sentido de la presente invención, una dispersión es una mezcla heterogénea de compuestos, que no están químicamente unidos entre sí o que no se disuelven o difícilmente se disuelven entre sí. Como resultado, un compuesto (fase dispersa o fase secundaria) se distribuye muy finamente en otro compuesto (dispersante, fase continua o medio de dispersión). En este caso, una "sustancia" se dispersa en otra "sustancia".

10 Etilénicamente insaturado, en el sentido de la presente invención, significa que un compuesto químico presenta al menos un enlace doble de carbono.

Un agente adherente, en el sentido de la presente invención, es un compuesto químico usado en la formulación de adhesivos para aumentar la pegajosidad, la adhesividad de la superficie del adhesivo. Los agentes adherentes son normalmente compuestos de bajo peso molecular con una temperatura de transición vítrea alta. A baja tasa de deformación, estos proporcionan una mayor adaptabilidad al esfuerzo y se vuelven más rígidos a tasas de deformación más altas.

15 "Al menos una parte" del al menos un compuesto de sacárido S, en el sentido de la presente invención, significa que, basándose en la cantidad total en b) del compuesto de sacárido S, una parte o la cantidad total está presente al comienzo de la polimerización (en emulsión) y, en caso de que una parte del compuesto de sacárido S esté presente al principio, el resto se añade en el transcurso de la polimerización.

Un homopolímero o copolímero P, en el sentido de la presente invención, puede ser un polímero que consiste en un solo tipo de monómeros en forma polimerizada (igual que el homopolímero P) o un polímero que consiste en diferentes tipos de monómeros en forma polimerizada (igual que el copolímero P). El homopolímero o copolímero P de la presente invención también se puede titular "polímero".

25 "En presencia" de al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S de b), en el sentido de la presente invención, significa que al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S y el al menos un monómero etilénicamente insaturado están en contacto entre sí, por ejemplo, en el mismo reactor, por lo que el al menos un monómero etilénicamente insaturado se polimeriza posteriormente.

De acuerdo con la invención, se obtiene un homopolímero o copolímero P mediante la polimerización en emulsión del al menos un monómero etilénicamente insaturado en a) en presencia de al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S de b). Preferentemente, la polimerización en emulsión es una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales. La implementación de una polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados se ha descrito ampliamente [véase, por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 8, página 659 y siguientes (1987), D.C. Blackley, en High polymer latexes, vol. 1, páginas 35 y siguientes (1966), H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsion, página 246 y siguientes, Capítulo 5 (1972), D. Diederich, Chemicals in our time, vol. 24, páginas 135-142 (1990), Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, Nueva York (1965), el documento DE-A 40 03 422 y Dispersions of synthetic high polymers, F. Holscher, Springer-Verlag, Berlín, 1969]. Normalmente, esta es de tal manera que los monómeros, frecuentemente con el uso concomitante de un dispersante, se dispersan en un medio acuoso y se polimerizan por medio de un iniciador de polimerización por radicales.

Resulta evidente, por sí mismo, que la preparación de la dispersión de polímero, en el contexto de la presente divulgación, se puede llevar a cabo con un modo de operación de tipo simiente, de fases, de pasadas y de gradientes.

La polimerización en emulsión se puede iniciar usando iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, las sales de amonio y las sales de metales alcalinos de ácido peroxodisulfúrico, tales como el peroxodisulfato de sodio, el peróxido de hidrógeno o los peróxidos orgánicos, por ejemplo, el hidroperóxido de *terc*-butilo. También resultan adecuados como iniciadores aquellos conocidos como sistemas de iniciador de reducción-oxidación (rédox). Los sistemas de iniciador de rédox consisten en al menos un agente reductor, normalmente inorgánico, y un agente oxidante orgánico o inorgánico. El componente oxidante comprende, por ejemplo, los iniciadores ya indicados anteriormente para la polimerización en emulsión. El componente reductor es, por ejemplo, las sales de metales alcalinos de ácido sulfuroso, tales como, por ejemplo, el sulfito de sodio, el hidrógenosulfito de sodio, las sales de metales alcalinos de ácido disulfuroso, tales como el disulfito de sodio, los compuestos de adición de bisulfito con aldehídos alifáticos y cetonas, tales como el bisulfito de acetona, o los agentes reductores, tales como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales o el ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador de rédox se pueden usar junto con compuestos de metales solubles cuyo componente metálico puede existir en una pluralidad de estados de valencia. Los sistemas de iniciador de rédox habituales son, por ejemplo, el ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio, el hidroperóxido de *terc*-butilo/disulfito de sodio, el hidroperóxido de *terc*-butilo/ácido hidroximetanosulfínico de Na. Los componentes individuales, el componente reductor, por ejemplo,

también pueden ser mezclas, siendo un ejemplo una mezcla de la sal de sodio de ácido hidroximetanosulfínico con disulfuro de sodio.

5 Los iniciadores indicados se usan normalmente en forma de soluciones acuosas, estando la concentración inferior determinada por la cantidad de agua que es aceptable en la dispersión y la concentración superior por la solubilidad del compuesto respectivo en agua. En términos generales, la concentración de los iniciadores es del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 0,2 al 20 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 10 % en peso, basándose en el total de los monómeros a polimerizar. También resulta posible que se usen dos o más iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

10 En la polimerización, resulta posible usar los agentes de transferencia de cadena (ATC). Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen mercaptano de *terc*-butilo, ácido tioglicólico, éster de etilo de ácido tioglicólico, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptano de *terc*-dodecilo, 2-mercaptoetanol, tiopropilén glicol, tioglicolato de 2-etilhexilo y 2-mercaptopropanol, prefiriéndose, actualmente, el 2-mercaptoetanol. Los agentes de transferencia de cadena bifuncionales, tales como el disulfuro de bis-(4-hidroxifenilo), que se disocian en dos segmentos de transferencia de cadena monofuncionales, también se pueden emplear en la práctica de la presente invención. Los agentes de transferencia de cadena que se pueden emplear en la presente invención pueden contener un grupo hidroxilo, asegurando, de ese modo, que el polímero resultante de monómero etilénicamente insaturado tenga un resto que contenga hidroxilo terminal individual.

20 La polimerización en emulsión tiene lugar, en general, a entre 30 y 130 °C, preferentemente a entre 50 y 100 °C. La temperatura se puede elevar durante la polimerización, por ejemplo, de una temperatura inicial en el intervalo de 50 a 85 °C a una temperatura final en el intervalo de más de 85 a 100 °C. El medio de polimerización puede consistir en agua sola o en mezclas de agua y líquidos miscibles en agua, tales como metanol. Se prefiere usar solo agua.

Opcionalmente, se puede incluir una semilla de polímero en la carga de polimerización inicial, para un establecimiento más eficaz del tamaño de partícula.

25 Una persona experta habitual en la materia conoce la manera en la que se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. Este se puede incluir en su totalidad en la carga inicial al recipiente de polimerización o, en caso contrario, se puede insertar continuamente o en fases, a la tasa a la que se consume, en el transcurso de la polimerización en emulsión acuosa por radicales. En cada caso específico, esto dependerá de la naturaleza química del sistema de iniciador y de la temperatura de polimerización. Se prefiere incluir parte en la carga inicial y alimentar el resto a la zona de polimerización a la tasa de su consumo. Con el fin de retirar los monómeros residuales, el iniciador normalmente también se añade después del final de la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir, después de una conversión de monómero de al menos el 95 %. En el procedimiento de alimentación, los componentes individuales se pueden añadir al reactor desde la parte superior, en el lado o desde abajo, a través de la base de reactor.

35 La polimerización en emulsión de la invención produce dispersiones de polímero acuosas que, generalmente, tienen contenidos de sólidos mayores del 45 % en peso, tales como, por ejemplo, de al menos el 50 % en peso, al menos el 55 % en peso o al menos el 60 % en peso. Se puede establecer un tamaño de partícula bimodal o multimodal, con el fin de dar un comportamiento reológico aún mejor, más particularmente una viscosidad más baja.

40 El homopolímero o copolímero P así preparado se puede usar preferentemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaño de las partículas de dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de la distribución de tamaño de partícula monomodal, el tamaño de partícula promedio de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa es preferentemente menor de 400 nm, más particularmente menor de 200 nm. Por tamaño de partícula promedio, en el presente documento, se entiende el d_{50} de la distribución de tamaño de partícula, es decir, el 50 % en peso de las masas totales de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que la cifra de d_{50} . La distribución de tamaño de partícula se puede determinar de una manera conocida usando la ultracentrifugadora analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039). En el caso de la distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal, el tamaño de partícula puede ser de hasta 1.000 nm. El pH de la dispersión de polímero se establece preferentemente a un nivel mayor de 5, más particularmente a un nivel de entre 5,5 y 8.

50 Los sistemas en cuestión, de acuerdo con la invención, son dispersiones de polímero acuosas. En esto, el polímero adopta la forma de una fase heterogénea compuesta de partículas finamente divididas, que tienen los tamaños de partícula de polímero indicados anteriormente, en una fase acuosa homogénea. La fase acuosa homogénea puede comprender, además del agua y también los adyuvantes que se usan habitualmente durante la preparación, sustancias tensioactivas, ácidos, bases y productos de descomposición de la polimerización en emulsión, pequeñas cantidades de disolventes orgánicos miscibles en agua, compuestos desodorizantes o modificadores de peso molecular. La fracción de los últimos componentes mencionados habitualmente no superará el 3 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión.

La dispersión de polímero acuosa de la invención se prepara mediante la polimerización en emulsión. En el transcurso de la polimerización en emulsión, los monómeros etilénicamente insaturados se polimerizan en agua, normalmente usando emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores y/o estabilizantes, como

compuestos activos de interfaz, para la estabilización de las gotitas de monómero y las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros.

El valor de pH de la dispersión de polímero en la formulación de la invención se puede ajustar a un valor de pH >4,5, más particularmente a un pH en el intervalo de 5 a 8. El pH se ajusta habitualmente mediante la adición de una base, tal como amoniaco, o un hidróxido de metal alcalino, preferentemente en forma de una solución acuosa. Una base preferida es el amoniaco.

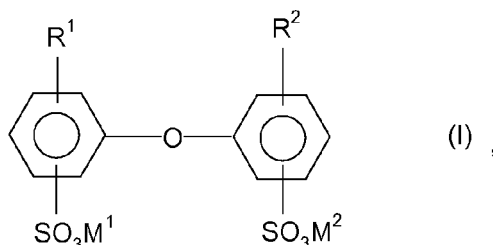
En general, la dispersión de polímero acuosa también se puede estabilizar con un biocida.

Adicionalmente, se ha demostrado que resulta ventajoso que la dispersión de polímero acuosa, después de que se haya preparado, se estabilice mediante la adición de una sustancia tensioactiva aniónica. Los ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico o sus sales son los preferidos para este fin, más particularmente las sales de sodio, especialmente los ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por radical alquilo. La dispersión de polímero acuosa se mezcla habitualmente, después de la polimerización en emulsión, con entre el 0,05 % y el 2 % y, más particularmente, con entre el 0,1 % y el 1 % en peso de una sustancia tensioactiva aniónica de este tipo.

Las dispersiones de polímero de la invención, además del polímero, preferentemente comprenden exclusivamente emulsionantes. Más particularmente, se ha hallado adecuado que la dispersión de polímero comprenda una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos uno no iónico como sustancia tensioactiva.

Los emulsionantes aniónicos típicamente incluyen ácidos carboxílicos alifáticos que tienen, generalmente, al menos 10 átomos de carbono y también sales de los mismos, más particularmente sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, ácidos sulfónicos alifáticos, aralifáticos y aromáticos que tienen, generalmente, al menos 6 átomos de carbono y también sus sales, más particularmente sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, monoésteres sulfúricos de alcoholes y alquilfenoles etoxilados y también sus sales, más particularmente sus sales de amonio y sales de metales alcalinos, y también fosfatos de alquilo, aralquilo y arilo, incluyendo monoésteres fosfóricos de alcoholes y alquilfenoles.

Los ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son los siguientes: sales de metales alcalinos de ésteres de dialquilo de ácido sulfosuccínico y también sales de metales alcalinos y sales de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈ a C₁₂), de monoésteres sulfúricos de alcoholes etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈), de monoésteres sulfúricos de alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄ a C₉), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C₁₂ a C₁₈), y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈). Los ejemplos de emulsionantes adecuados son también los compuestos indicados a continuación de Fórmula (I) general



en la que R¹ y R² son hidrógeno o alquilo C₄ a C₁₈ y no son simultáneamente hidrógeno y M¹ y M² pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. Preferentemente, R¹ y R² son radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 6 a 16 átomos de carbono o hidrógeno y, más particularmente, que tienen 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo R¹ y R², ambos, simultáneamente hidrógeno. M¹ y M² son preferentemente iones de sodio, potasio o amonio, siendo particularmente preferido el sodio. Los compuestos particularmente ventajosos son aquellos en los que M¹ y M² son sodio, R¹ es un radical alquilo ramificado que tiene 12 átomos de carbono y R² es hidrógeno o tiene una de las definiciones distintas a la del hidrógeno indicada para R¹. Con frecuencia, se hace uso de mezclas técnicas que tienen una fracción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado, siendo un ejemplo Dowfax(R) 2A1 (marca registrada de la Dow Chemical Company).

Los emulsionantes no iónicos adecuados son alcoholes habitualmente etoxilados que tienen de 8 a 36 átomos de carbono en el radical alquilo, monoalquilfenoles, dialquilfenoles y trialquilfenoles etoxilados que tienen, habitualmente, de 4 a 12 átomos de carbono en los radicales alquilo, teniendo los alcoholes y alquilfenoles habitualmente etoxilados un grado de etoxilación en el intervalo de 3 a 50.

Se hallan emulsionantes adecuados adicionales, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 14/1, Makromolekulare Stoffe [Compuestos macromoleculares], Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, página 192 a 208.

Los emulsionantes adecuados están disponibles en el mercado, tal como, por ejemplo, con los nombres comerciales Dowfax(R)2 A1, Emu-lan(R) NP 50, Dextrol(R) OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emu-lan(R) OG,

Texapon(R) NSO, Nekaniil(R) 904 S, Lumiten(R) I-RA, Lumiten(R) I-SC, Lumiten(R) E 3065, Disponil(R) FES 77, Lutensol(R) AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

5 La dispersión de polímero comprende en a) al menos un homopolímero o copolímero P que contiene, en forma de unidades polimerizadas, al menos un monómero etilénicamente insaturado. Preferentemente, el al menos un homopolímero o copolímero P contiene, en forma de unidades polimerizadas, al menos 2 monómeros etilénicamente insaturados diferentes, más preferentemente al menos 3 monómeros etilénicamente insaturados diferentes. En particular, el al menos un homopolímero o copolímero P contiene, en forma de unidad polimerizada, una pluralidad de monómeros etilénicamente insaturados diferentes. Los diferentes monómeros conducen a un copolímero P.

10 Preferentemente, el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en un acrilato de alquilo C₂-C₁₂, un acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un derivado de metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un monómero vinilaromático, un éster de vinilo de ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ alifáticos, opcionalmente, un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxialquilo, un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido o mezclas de los mismos.

15 La dispersión de polímero comprende en b) del 10 al 70 % en peso y, lo más preferentemente, del 10 al 50 % en peso, basándose en el total del monómero etilénico, de al menos un compuesto de sacárido S.

Preferentemente, la formulación de la invención comprende del 5 al 50 % en peso, basándose en el total del monómero etilénico, de al menos un agente adherente. Más preferentemente, la formulación comprende del 5 al 40 % en peso y, lo más preferentemente, del 5 al 35 %, en peso, basándose en el total del monómero etilénico, de al menos un agente adherente.

20 Preferentemente, la formulación de la invención comprende del 5 al 80 % en peso de al menos una dispersión de polímero adicional v), que es diferente de la dispersión de polímero acuosa i). La dispersión de polímero v) comprende a1) al menos un homopolímero o copolímero P1 que contiene, en forma de unidades polimerizadas, un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C₁-C₁₂, metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂, estireno, 1,4-butadieno, etileno, acetato de vinilo o mezclas de los mismos. Preferentemente, la al menos una dispersión de polímero adicional v) es una dispersión de polímero acuosa.

25 Los monómeros etilénicamente insaturados para la polimerización se seleccionan preferentemente de tal manera que la temperatura de transición vítrea calculada para el polímero se sitúe en el intervalo de -60 °C a 30 °C, más particularmente de -50 °C a 10 °C. A través de la variación experta en la naturaleza y cantidad de los monómeros, resulta posible que la persona experta prepare composiciones de polímero acuosas en las que los polímeros tengan una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo deseado. Una guía resulta posible por medio de la ecuación de Fox. De acuerdo con Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y de acuerdo con la Ullmann's Encyclopadie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980), la temperatura de transición vítrea de los copolímeros se calcula en buena aproximación mediante:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

35 en la que X¹, X², ..., Xⁿ son las fracciones en masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros sintetizados en cada caso únicamente a partir de uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores de T_g de los homopolímeros de la mayoría de los monómeros se conocen y se enumeran, por ejemplo, en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A21, página 169, 5ª edición, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes de las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros incluyen, por ejemplo, J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª edición, J. Wiley, Nueva York, 1966, 2ª edición, J. Wiley, Nueva York, 1975, y 3ª edición, J. Wiley, Nueva York, 1989.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante procedimientos habituales, tales como la calorimetría de barrido diferencial (véase, por ejemplo, la ASTM 4381/81, temperatura de punto medio).

45 En la formulación de la invención, en a), como el al menos un monómero etilénicamente insaturado, se emplea una mezcla de monómeros, que consiste en:

a1) del 65 % al 99,8 % en peso de al menos un monómero A, en el que dicho monómero A es al menos un acrilato de alquilo C₂-C₁₂;

50 a2) del 0,1 % al 30 % en peso de al menos un monómero B seleccionado del grupo que consiste en un acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un derivado de metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un monómero vinilaromático, un éster de vinilo de ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ alifáticos o mezclas de los mismos;

a3) del 0 % al 10 % en peso de al menos un monómero C, en el que dicho monómero C es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxialquilo;

a4) del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un monómero D, en el que dicho monómero D es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido,

en la que el total de monómeros A a D es igual al 100 % en peso, y

b) del 10 al 70 % en peso, basándose en el total de monómeros A a D, del al menos un compuesto de sacárido S.

5 Los monómeros A adecuados son aquellos acrilatos de alquilo C₂-C₁₂ cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea, T_g, de no más de -10 °C, más particularmente de no más de -20 °C y más particularmente de no más de -30 °C. Los ejemplos de acrilatos de alquilo C₂-C₁₂ adecuados son acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de isoheptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isoocilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo y acrilato de isododecilo y mezclas de los mismos.

10 Los acrilatos de alquilo C₂-C₁₂ preferidos son acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de decilo y acrilato de isodecilo y también las mezclas de los acrilatos de alquilo preferidos mencionados anteriormente, siendo un ejemplo una mezcla de acrilato de n-butilo con acrilato de 2-etilhexilo y/o con acrilato de 2-propilheptilo.

15 Preferentemente, se proporciona del 50 al 99 % en peso del peso de al menos un monómero A, basándose en el total de los monómeros A a D. Más preferentemente, se proporciona del 65 al 99,8 % en peso de al menos un monómero A, basándose en el total de los monómeros A a D.

20 Los monómeros B adecuados son estireno, α -metilestireno, viniltolueno, 4-n-butilestireno, 4-*tert*-butilestireno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ alifáticos, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂, derivados de metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂, tales como metacrilato de glicidilo (GMA), ésteres de fenoxialquilo de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, más particularmente acrilato y metacrilato de 2-fenoxietilo, nitrilos monoetilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

25 Los monómeros B particularmente preferidos son estireno, acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilato de glicidilo o mezclas de los mismos, más particularmente metacrilato de metilo, estireno y mezclas de los mismos.

Preferentemente, se proporciona del 0,1 al 35 % en peso del peso de al menos un monómero B, basándose en el total de los monómeros A a D. Más preferentemente, se proporciona del 0,1 al 30 % en peso de al menos un monómero B, basándose en el total de los monómeros A a D.

30 Los monómeros C adecuados son aquellos monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo hidroxialquilo, tales como amidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como acrilamida y metacrilamida, y ésteres de hidroxialquilo C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, más particularmente acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo C₂-C₄, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo y mezclas de los mismos.

40 Los monómeros C preferidos se seleccionan de acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo C₂-C₄, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y mezclas de los mismos.

Preferentemente, se proporciona del 0 al 15 % en peso del peso de al menos un monómero C, basándose en el total de los monómeros A a D. Más preferentemente, se proporciona del 0 al 10 % en peso de monómero C y, lo más preferentemente, del 0,1 al 10 % en peso, basándose en el total de los monómeros A a D.

45 Los monómeros D adecuados son aquellos monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un grupo ácido, más particularmente un grupo carboxilo (COOH) o un grupo hidroxisulfonilo (SO₃H), y sales de los mismos, tales como ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido isocrotónico, ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, y ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados, tales como ácido vinsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

50 Los monómeros D preferidos son aquellos que tienen al menos un grupo carboxilo y, más particularmente, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

Preferentemente, se proporciona del 0,1 al 10 % en peso del peso de monómero D, basándose en el total de los monómeros A a D. Más preferentemente, se proporciona del 0,1 al 5 % en peso de monómero D, basándose en el total de los monómeros A a D.

55 En la formulación de la invención, en a), como el al menos un monómero etilénicamente insaturado, se emplea una

mezcla de monómeros, que consiste en:

a1) del 65 % al 99,8 % en peso de al menos un monómero A, en el que dicho monómero A es al menos un acrilato de alquilo C_2-C_{12} ;

5 a2) del 0,1 % al 30 % en peso de al menos un monómero B seleccionado del grupo que consiste en un acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo C_1-C_{12} , un derivado de metacrilato de alquilo C_1-C_{12} , un monómero vinilaromático, un éster de vinilo de ácidos carboxílicos C_2-C_{10} alifáticos o mezclas de los mismos;

a3) del 0 % al 10 % en peso de al menos un monómero C, en el que dicho monómero C es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxialquilo;

10 a4) del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un monómero D, en el que dicho monómero D es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido,

en la que el total de monómeros A a D es igual al 100 % en peso, y

b) del 10 al 70 % en peso, basándose en el total de monómeros A a D, del al menos un compuesto de sacárido S.

15 "Compuesto de sacárido", en el contexto de la presente invención, se puede referir a monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos, alcoholes de azúcar y productos de sustitución y derivados de los compuestos mencionados anteriormente.

20 Los monosacáridos son compuestos orgánicos de Fórmula $C_nH_{2n}O_n$ general, en la que n es un número entero de 5, 6, 7, 8 u 9. Estos monosacáridos también se conocen como pentosas, hexosas, heptosas, octosas o nonosas, por lo que estos compuestos se dividen en las aldosas correspondientes, que tienen un grupo aldehído, o en cetosas, que tienen un grupo ceto. Por lo tanto, los monosacáridos comprenden aldo- o ceto-pentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas. Se prefieren los compuestos de monosacárido que se producen en la naturaleza, como las pentosas y hexosas, por lo que se prefieren particularmente la glucosa, manosa, galactosa y/o xilosa. Por supuesto, también se incluyen todos los estereoisómeros de los monosacáridos mencionados anteriormente.

25 Los compuestos que se componen de al menos dos, pero un máximo de diez, unidades de monosacárido a través de enlaces glucosídicos se denominan oligosacáridos. Los oligosacáridos preferidos son los disacáridos, de los que se prefieren particularmente la lactosa, maltosa y/o sacarosa. Por supuesto, la presente invención también incluye todos los estereoisómeros de todos los oligosacáridos anteriores. Los compuestos de sacárido, que se componen de más de diez unidades de monosacárido, se denominan en el presente documento polisacárido. Se pueden construir los compuestos de polisacárido de los elementos estructurales de un monosacárido (conocidos como homoglucanos) y los elementos estructurales de dos o más monosacáridos diferentes (conocidos como heteroglucanos). Preferentemente, se emplean los homoglucanos, de acuerdo con la invención.

30 Los alcoholes de azúcar son los productos de hidrogenación de las aldo- o ceto-pentosas, -hexosas, -heptosas, -octosas o -nonosas anteriores, de las que es $C_nH_{2n+2}O_n$ la Fórmula general, en la que n es un número entero de 5, 6, 7, 8 u 9. Los alcoholes de azúcar preferidos incluyen manitol, lactitol, sorbitol y/o xilitol.

35 Por supuesto, también se incluyen los productos de sustitución y los derivados de los monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos anteriores, así como los alcoholes de azúcar. Los productos de sustitución pueden ser aquellos, en los que se funcionalizó al menos un grupo hidroxilo del compuesto de sacárido S, al tiempo que se mantenía la estructura del compuesto de sacárido S, por ejemplo, mediante esterificación, eterificación, oxidación, etc.

40 Una ventaja importante del compuesto de sacárido S es que, en su aplicación, aparte de la producción de una manera muy sencilla de la hidrólisis parcial del almidón inicial, no se requiere ninguna modificación química adicional. Por supuesto, el compuesto de sacárido S se puede modificar mediante eterificación o esterificación. Esta modificación química también se puede haber llevado a cabo en el almidón crudo, antes de la degradación.

45 Preferentemente, en la formulación de la invención, el compuesto de sacárido S se selecciona del grupo que consiste en almidón, celulosa, goma guar, goma xantana, alginato, pectina, quitosano, goma arábica, goma gellan o mezclas de los mismos.

Preferentemente, en la formulación de la invención, el compuesto de sacárido S es almidón, un derivado de almidón y/o un producto de sustitución de estos. Se da preferencia particular a la maltodextrina y/o el jarabe de glucosa.

Preferentemente, la maltodextrina se puede usar como solución de maltodextrina o polvo secado por pulverización.

50 Un parámetro para la caracterización del grado de degradación de los almidones es el valor de ED. En el presente documento, ED significa Equivalente de Dextrosa y describe el porcentaje de azúcar reductor en la sustancia seca. Por lo tanto, el valor de ED corresponde a la cantidad de glucosa (= dextrosa) en gramos que tendría el mismo poder reductor por 100 g de materia seca. El valor de ED es una medida de hasta qué punto se ha producido la degradación del polímero. Por lo tanto, los almidones con bajo valor de ED tienen un alto porcentaje de polisacáridos y un bajo contenido de monosacáridos y oligosacáridos de bajo peso molecular, mientras que los almidones que

tienen un alto valor de ED están compuestos, principalmente, de monosacáridos o disacáridos de bajo peso molecular.

5 Preferentemente, las maltodextrinas tienen valores de ED en el intervalo de 3 a 25. Más preferentemente, las maltodextrinas tienen valores de ED en el intervalo de 3 a 25 y pesos moleculares promedios en peso de 10.000 a 30.000 g/mol.

Preferentemente, el jarabe de glucosa tiene valores de ED de 20 a 30. Más preferentemente, el jarabe de glucosa tiene valores de ED de 20 a 30 y un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 3.000 a 9.000 g/mol.

La cantidad total de compuesto de sacárido S se puede añadir al medio de polimerización (acuoso) antes o durante la polimerización en emulsión de los monómeros A a D.

10 La adición del compuesto de sacárido S y los monómeros puede tener lugar en un régimen de rampa característico.

Preferentemente, en el procedimiento de preparación de la invención, al menos el 40 % en peso, preferentemente del 60 al 100 % en peso, de la cantidad total del compuesto de sacárido S se introduce durante la polimerización en emulsión en un procedimiento de alimentación y la adición de monómero también tiene lugar en el procedimiento de alimentación, aumentando la tasa de alimentación con el paso del tiempo; es decir, la tasa final de alimentación de monómero es más alta que la tasa inicial. La tasa de alimentación aumenta preferentemente de manera continua o gradual en una pluralidad de etapas, tal como, por ejemplo, en al menos tres o al menos cinco etapas. La tasa de alimentación del compuesto de sacárido S también aumenta preferentemente de manera continua o en una pluralidad de etapas de manera gradual, tal como, por ejemplo, en al menos tres o al menos cinco etapas. Al comienzo de la polimerización, por lo tanto, solo hay muy poco compuesto de sacárido S en la carga inicial o preferentemente nada en absoluto. La adición del compuesto de sacárido S preferentemente comienza solo después de que haya comenzado la polimerización y al menos el 1 % en peso, al menos el 2 % en peso o al menos el 5 % en peso de la cantidad total de monómero ya se haya añadido al recipiente de polimerización. La adición del compuesto de sacárido S es preferentemente continua o gradual y en paralelo con la adición continua o gradual del resto de los monómeros.

25 Preferentemente, la cantidad total de compuesto de sacárido S se añade al medio de polimerización acuoso antes de la polimerización en emulsión de los monómeros A a D. La polimerización de al menos una parte o la cantidad total de monómeros A a D tiene lugar, por tanto, en presencia del compuesto de sacárido S.

30 Preferentemente, en la formulación de la invención, el contenido de sólido en la dispersión de polímero es del ≥ 5 al ≤ 90 % en peso. Más preferentemente, el contenido de sólido en la dispersión de polímero es del ≥ 10 al ≤ 75 % en peso. Lo más preferentemente, el contenido de sólido en la dispersión de polímero es del ≥ 20 al ≤ 70 % en peso.

35 El contenido de sólido es el porcentaje de componentes no volátiles. El contenido de sólido de la dispersión se determina mediante un equilibrio con determinación de humedad infrarroja. En este caso, se introduce una cantidad definida de la dispersión de polímero en el dispositivo, se calienta hasta 140 °C y, a continuación, se mantiene a esta temperatura. Una vez que la pérdida de peso media es por debajo de 1 mg en 140 s, se completa el procedimiento de medición. La relación del peso después del secado y el peso de muestra original indica el contenido de sólido de la dispersión de polímero.

El contenido de sólido total de la formulación se puede determinar computacionalmente a partir de las cantidades de sustancias añadidas y su contenido de sólido o concentraciones.

40 Preferentemente, en la formulación de la invención, el agente adherente se selecciona del grupo que consiste en resinas naturales, resinas de hidrocarburos, poliacrilatos o mezclas de los mismos.

45 Los agentes adherentes se conocen, por ejemplo, a través de Adhesives Age, julio de 1987, páginas 19-23, o Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), páginas 588-592. Los ejemplos de agentes adherentes son las resinas naturales, tales como las colofonias y sus derivados mediante desproporción o isomerización, polimerización, dimerización o hidrogenación. Estos pueden estar en su forma de sal (con, por ejemplo, contraiones monovalentes o polivalentes (cationes)) o, preferentemente, en su forma esterificada. Los alcoholes usados para la esterificación pueden ser monohídricos o polihídricos. Los ejemplos son metanol, etanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2,3-propanotriol y pentaeritritol.

50 Además, también se usan las resinas de hidrocarburos, siendo los ejemplos las resinas de indeno-cumarona, las resinas de politerpeno, las resinas de hidrocarburos basadas en compuestos de CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno.

55 Los compuestos adicionales que se usan cada vez más como agentes adherentes son los poliacrilatos de bajo peso molecular. Estos poliacrilatos tienen, preferentemente, un peso molecular PM promedio en peso de menos de 30.000. Los poliacrilatos consisten preferentemente en un nivel de al menos el 60 % en peso, en particular, de al menos el 80 % en peso, de (met)acrilatos de alquilo C₁-C₈.

Los agentes adherentes preferidos son las colofonias de origen natural o químicamente modificadas. Las colofonias consisten, predominantemente, en ácido abiético o sus derivados.

Los agentes adherentes están preferentemente, en sí mismos, en forma de una dispersión acuosa, en este caso.

5 Además de los agentes adherentes, también resulta posible, por ejemplo, que otros aditivos, tales como espesantes, antiespumantes, plastificantes, pigmentos, agentes humectantes o cargas, se empleen en la formulación de la invención.

Preferentemente, la formulación de la invención comprende

- i) del 50 al 95 % en peso de la dispersión de polímero,
- ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,
- 10 iii) del 0 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y
- iv) del 0 al 10 % en peso de un aditivo,

en la que el total de los compuestos de i) a iv) es igual al 100 %.

Más preferentemente, la formulación de la invención comprende

- i) del 50 al 94,8 % en peso de la dispersión de polímero,
- 15 ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,
- iii) del 0,1 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y
- iv) del 0,1 al 10 % en peso de un aditivo,

en la que el total de los compuestos de i) a iv) es igual al 100 %.

Preferentemente, la formulación de la invención comprende

- 20 i) del 15 al 90 % en peso de la dispersión de polímero,
- ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,
- iii) del 0 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y
- iv) del 0 al 10 % en peso de al menos un aditivo,
- 25 v) del 5 al 80 % en peso de al menos una dispersión de polímero adicional v), que es diferente de la dispersión de polímero acuosa i),

en la que el total de los compuestos de i) a v) es igual al 100 %.

Más preferentemente, la formulación de la invención comprende

- i) del 15 al 79,8 % en peso de la dispersión de polímero,
- ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,
- 30 iii) del 0,1 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y
- iv) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un aditivo,
- v) del 15 al 79,8 % en peso de al menos una dispersión de polímero adicional v), que es diferente de la dispersión de polímero acuosa i),

en la que el total de los compuestos de i) a v) es igual al 100 %.

35 "En peso", en el al menos un agente adherente, el al menos un tensioactivo, el al menos un aditivo, la dispersión de polímero y la al menos una dispersión de polímero adicional en la formulación de la invención, se refiere al contenido de sólido de cada componente.

Preferentemente, la dispersión de polímero v) comprende a1) al menos un homopolímero o copolímero P1 que contiene, en forma de unidades polimerizadas, un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, 1,4-butadieno, etileno, acetato de vinilo o mezclas de los mismos.

40 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la formulación de la

invención que comprende una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros del al menos un monómero etilénicamente insaturado del que el al menos un homopolímero o copolímero P se compone mediante un procedimiento de alimentación de monómero, por lo que del 0 al 50 % de los monómeros etilénicamente insaturados, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar, se añade en condiciones de polimerización a entre el 0 y el 100 % del al menos un compuesto de sacárido S, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar, y al menos el resto del al menos un monómero etilénicamente insaturado y el al menos un compuesto de sacárido S se añaden en el transcurso de la polimerización.

Preferentemente, el procedimiento para la preparación de la formulación de la invención que comprende una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros del al menos un monómero etilénicamente insaturado del que el al menos un homopolímero o copolímero P se compone mediante un procedimiento de alimentación de monómero, por lo que del 0,1 al 50 % de los monómeros etilénicamente insaturados, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar, se añade en condiciones de polimerización a entre el 0,1 y el 100 % del al menos un compuesto de sacárido S, basándose en la cantidad total de los monómeros a polimerizar, y al menos el resto del al menos un monómero etilénicamente insaturado y el al menos un compuesto de sacárido S se añaden en el transcurso de la polimerización.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la formulación de la invención como adhesivo, preferentemente como adhesivo sensible a la presión.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de la formulación de la invención para la producción de láminas autoadhesivas, cintas autoadhesivas, etiquetas autoadhesivas o etiquetas de lavado.

Los objetos adicionales de la presente invención son una lámina autoadhesiva, una cinta autoadhesiva, una etiqueta autoadhesiva o una etiqueta de lavado que comprende la formulación de la invención. Se prefiere una etiqueta autoadhesiva o una etiqueta de lavado que comprenda la formulación de la invención.

Los ASP (adhesivo sensible a la presión) son adecuados para la producción de productos autoadhesivos, tales como etiquetas, películas o cintas. El ASP se puede aplicar mediante procedimientos convencionales, por ejemplo, mediante laminación, recubrimiento por cuchilla, cepillado, etc. a un soporte, por ejemplo, papel o película de polímero.

El agua, si está presente, se puede retirar preferentemente mediante secado a entre 50 y 150 °C. El vehículo se puede cortar antes o después de la aplicación del adhesivo a las láminas, etiquetas o cintas (auto)adhesivas. Para su uso posterior, el lado recubierto con ASP de los sustratos, se cubre con un papel de liberación, por ejemplo, con un papel siliconado.

La formulación de la invención y el uso de la formulación de la invención como adhesivo son adecuados, en principio, para la producción de recubrimientos de adhesivo sensible a la presión sobre cualquier sustrato deseado, tal como papel, láminas de plásticos, más particularmente, láminas de plásticos transparentes, y láminas de metal o plásticos metalizadas o papel metalizado. Los ejemplos de las láminas de plásticos son las películas preparadas de polietileno, polipropileno, que se pueden haber orientado biaxial o monoaxialmente, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliamida y acetato de polivinilo, y también las láminas de laminado, siendo ejemplos el polietileno/tereftalato de polietileno, el polietileno/acetato de polivinilo, el polietileno/alcohol polivinílico.

Los vehículos especialmente adecuados con superficies no polares se basan en poliolefinas, en particular, polietileno o polipropileno.

El espesor del recubrimiento de ASP depende de la aplicación deseada y se sitúa habitualmente en el intervalo de 1 a 500 μm , más particularmente en el intervalo de 2 a 250 μm o de 5 a 200 μm , que corresponde a un recubrimiento de 1 a 500 g/m^2 , más particularmente de 2 a 250 g/m^2 y especialmente de 5 a 200 g/m^2 .

Se han descrito las realizaciones preferidas de la puesta en práctica de la invención. Se debe entender que lo anterior es únicamente ilustrativo y que se pueden emplear otros medios y técnicas sin apartarse del verdadero ámbito de la invención reivindicada en el presente documento.

Materiales y procedimientos

Determinación de la viscosidad: la viscosidad Brookfield se determinó en un procedimiento basado en la DIN EN ISO 3219 por medio de un viscosímetro rotativo (por ejemplo, el reómetro Physica MCR 301 con cambiador de muestras y sistema de medición CC27, a través de Anton Paar) a 23 °C y una velocidad de cizalla de 0 a 500 s^{-1} . La cifra indicada es el valor a los 100 s^{-1} .

Abreviaturas:

Componentes

ppcm partes por cien de monómeros: partes en peso por cien partes en peso de monómero

Monómeros

AA	Ácido acrílico
BA	Acrilato de n-butilo
EHA	Acrilato de 2-etilhexilo
MA	Acrilato de metilo
MMA	Metacrilato de metilo
VAc	Acetato de vinilo
HPA	Acrilato de 2-hidroxipropilo
GMA	Metacrilato de glicidilo
tDMK	<i>Terc</i> -dodecilmercaptano
NaOH	Hidróxido de sodio
agua desmin.	Agua desmineralizada

Compuestos de sacárido

S1	C*Plus 10998, solución al 50 % en peso, Cargill
S2	C*Plus 10998, polvo, Cargill
S3	Maltodextrina, Zhucheng Dongxiao Biotechnology Co., LTD
S4	Maltodextrina DE18-21, Qinhuangdao Lihua Starch Co., LTD

Dispersiones de agente adherente

Snt 780G	Snowtack SE780G a través de Lawter, una empresa de Harima Chemicals, Inc.
T01	resina acrílica de bajo peso molecular con 65 ppcm de EHA, 34,75 ppcm de MMA, 0,25 de AA, Mn de aprox. 20.000 g/mol, preparada de acuerdo con el documento US2013202886

Ensayos de aplicación, modos de fallo

A	fallo adhesivo
K	fallo cohesivo
transferencia	transferencia adhesiva
PT	rotura de papel

Ensayos de rendimiento:

- 5 Las dispersiones de ASP se aplicaron al papel de silicona Laufenberg NSA 1370, se secaron y se transfirieron al papel de etiqueta Herma (75 g/m², sin imprimir), para dar una tasa de aplicación de 20 g/m² del adhesivo secado. Después del acondicionamiento de los laminados en condiciones convencionales (23 °C, 50 % de humedad relativa) durante al menos 16 horas, se realizaron determinaciones de la resistencia al pelado (adhesión), la resistencia a la cizalla (cohesión) y la adherencia inmediata a 23 °C.
- 10 El vehículo recubierto con ASP se cortó en tiras de ensayo de 25 mm de ancho.

a) Adherencia inmediata

- 15 En la determinación de la adherencia inmediata (pegajosidad de superficie, también denominada pegajosidad de un bucle), se realiza una determinación de la fuerza con la que un adhesivo aplicado a un material de vehículo mediante la unión sin presión sobre un sustrato se opone a la retirada del sustrato a una velocidad de retirada definida. El material de vehículo es papel de etiqueta de 75 g/m², el sustrato es cartón. Se corta una tira de ensayo de 25 mm de ancho y 250 mm de longitud del vehículo recubierto con adhesivo y se almacena en condiciones convencionales (23 °C, 50 % de humedad relativa) durante al menos 16 horas. Los dos extremos de la tira de ensayo se pliegan en una longitud de aproximadamente 1 cm con el lado de adhesivo hacia adentro. Se forma un bucle a partir de la tira de adhesivo con el lado de adhesivo hacia afuera y los dos extremos se juntan y se sujetan en la mordaza superior de una máquina de ensayo de tracción. El soporte del sustrato de ensayo se sujeta en la mordaza inferior y se inserta el sustrato de ensayo. La máquina de ensayo de tracción mueve el bucle de la tira de adhesivo hacia abajo a una velocidad de 300 mm/minuto, por lo que el lado de adhesivo de la tira de ensayo se une al sustrato sin presión adicional. La máquina de ensayo de tracción se detiene e inmediatamente se mueve hacia arriba de nuevo, cuando el borde inferior de la mordaza superior está 40 mm por encima del sustrato. El resultado de ensayo se indica en N/25 mm de ancho. El valor máximo en la pantalla (F_{máx}) se lee como la medida de la pegajosidad de superficie. Se forma un promedio a partir de al menos dos resultados individuales.

b) Resistencia a la cizalla (cohesión)

- 30 En la determinación de la resistencia a la cizalla, las tiras de ensayo se adhirieron a una placa de acero con un área unida de 25x25 mm, se laminaron una vez usando un rodillo que pesaba 1 kg y, después de 10 min, se cargaron en suspensión con un peso de 1 kg. La resistencia a la cizalla (cohesión) se determinó en condiciones convencionales (23 °C; 50 % de humedad relativa). La medida de la resistencia a la cizalla es el tiempo en horas hasta que el peso desciende; el promedio se calculó a partir de al menos 3 mediciones, en cada caso.

c) Resistencia al pelado (adhesión)

- 5 En la determinación de la resistencia al pelado (adhesión), se adhirió una tira de ensayo de 25 mm de ancho a una muestra de ensayo de cartón y se laminó una vez usando un rodillo que pesaba 1 kg. A continuación, esta se sujetó por un extremo en las mordazas superiores de un aparato de ensayo de deformación por tracción. La tira de adhesivo se retiró de la superficie de ensayo en un ángulo de 90° y a 300 mm/min, la tira de adhesivo se dobló y se retiró perpendicular a la muestra de ensayo, y se registró el gasto de fuerza requerido para lograr esto. La medida de la resistencia al pelado fue la fuerza en N/25 mm, que se obtuvo como valor promedio a partir de al menos dos mediciones. La resistencia al pelado se midió 20 minutos después de la unión.

d) Ensayo de lavado (capacidad de lavado)

- 10 Se cortó una pieza de ensayo de 60x80 mm, se retiró el revestimiento de liberación siliconado y la etiqueta se adhirió a mano a una botella de vidrio limpia. La unión se mantuvo durante 24 horas en condiciones convencionales (23 °C; 50 % de humedad relativa). Después del almacenamiento, la botella se llenó de agua a la temperatura de ensayo y se sumergió inmediatamente en un vaso de precipitados de 3 litros con una solución de hidróxido de sodio al 2,0 % y se agitó a 80 °C. Se indica el tiempo hasta que se logra el desprendimiento completo de la etiqueta.
- 15 Los procedimientos de ensayo corresponden esencialmente a los procedimientos de ensayo Finat (PEF) 2, 8, 9 y 26.

Ejemplos

Procedimiento A: polimerización en emulsión convencional (no de la invención)

Ejemplo de referencia (no de la invención)

- 20 Composición de monómero: 79,5 ppcm de EHA, 8 ppcm de MMA, 8 ppcm de VAc, 2 ppcm de HPA, 2 ppcm de Sty, 0,5 ppcm de AA

- 25 Un reactor de vidrio, equipado con un agitador de cuchillas, un sistema de dosificación de alimentación, un termopar y un condensador de reflujo, se cargó a temperatura ambiente con una mezcla de 220,3 g de agua desmineralizada, 0,29 g de ácido ascórbico y 5,2 g de una dispersión de polímero de semilla de poliestireno (tamaño de partícula de aproximadamente 30 nm, contenido de sólidos al 33 % en peso). Se prepararon dos mezclas de alimentación: a) la alimentación 1 consistió en 243,5 g de agua desmin., 17,8 g Disponil FES 77 (solución al 32 % en peso), 2,53 g de Dowfax 2A1 (solución al 45 % en peso), 4,6 g de hidróxido de sodio (solución al 25 % en peso), 2,9 g de ácido acrílico, 11,4 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 11,4 g de estireno, 45,6 g de metacrilato de metilo, 45,6 g de acetato de vinilo, 453,2 g de acrilato de 2-etilhexilo; b) la alimentación 2 consistió en 32,6 g de peroxodisulfato de sodio (solución al 7 % en peso).

- 30 El reactor se enjuagó con nitrógeno y se calentó hasta 85 °C, tras lo que se añadió el 20 % de la alimentación 2 en 2 min. Después de 15 min de agitación, los restos de las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente y se añadieron al reactor de acuerdo con el siguiente patrón, al tiempo que se mantenía la temperatura constante a 85 °C: a) el resto de la alimentación 1 en 180 min, b) el resto de la alimentación 2 en 210 min. Después del final de la alimentación 2, se añadieron 19,8 g de agua desmin., seguido de agitación durante 10 min a 85 °C. A temperatura constante, se añadieron 5,7 g de *terc*-butilhidroperóxido (solución al 10 % en peso) y 7,0 g de acetonbisulfato de sodio (solución al 13,1 % en peso) durante el transcurso de 60 min. Se añadieron 4,9 g de Lumiten I-SC (solución al 58 % en peso) en 15 min y se agitaron en otros 15 min. Se añadieron 16,2 g de agua desmin. y el producto obtenido se enfrió hasta temperatura ambiente. Se agitaron 0,8 g de Actacid MV (solución al 1,5 % en peso, Thor GmbH) y 21,9 g adicionales de agua desmin.

- 40 La dispersión de polímero obtenida tenía un contenido de sólido del 49,2 % y una viscosidad de 135 mPa·s. Se mezclaron 75 partes de dispersión con 25 partes de agente adherente Snowtack SE780G (calculado sobre una base en seco) de acuerdo con la descripción del Procedimiento F.

Procedimiento B: formulación con compuesto de sacárido (no de la invención)

Ejemplo de comparación 1 (no de la invención)

- 45 Una alícuota de la dispersión de polímero de referencia preparada de acuerdo con el Procedimiento A se ajustó a un pH de 7 con NaOH (solución al 10 % en peso). Se añadió una solución de compuesto de sacárido S1 (Cargill C*Plus 10998, solución al 50 % en peso) en una relación de 20 partes de compuesto de sacárido respecto a 80 partes de dispersión de polímero (calculado sobre una base en seco) para obtener una combinación de polímero/compuesto de sacárido.

- 50 Se mezclaron 75 partes de dispersión con 25 partes de agente adherente Snowtack SE780G (calculado sobre una base en seco) de acuerdo con la descripción del Procedimiento F.

Procedimiento C: compuesto de sacárido en la carga inicial (de la invención)

Ejemplo E2 (de la invención)

Composición de monómero: 79,5 ppcm de EHA, 8 ppcm de MMA, 8 ppcm de VAc, 2 ppcm de HPA, 2 ppcm de Sty, 0,5 ppcm de AA; 20 ppcm de compuesto de sacárido S1

5 Un reactor de vidrio, equipado con un agitador de cuchillas, un sistema de dosificación de alimentación, un termopar y un condensador de reflujo, se cargó a temperatura ambiente con una mezcla de 161,7 g de agua desmineralizada, 0,29 g de ácido ascórbico y 228,0 g de solución de compuesto de sacárido S1 (Cargill C*Plus 10998, solución al 50 % en peso). Se prepararon dos mezclas de alimentación: a) la alimentación 1 consistió en 245,4 g de agua desmin., 17,8 g Disponil FES 77 (solución al 32 % en peso), 2,53 g de Dowfax 2A1 (solución al 45 % en peso), 4,6 g de hidróxido de sodio (solución al 25 % en peso), 2,9 g de ácido acrílico, 11,4 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 11,4 g de estireno, 45,6 g de metacrilato de metilo, 45,6 g de acetato de vinilo, 453,2 g de acrilato de 2-etilhexilo; b) la alimentación 2 consistió en 91,2 g de peroxodisulfato de sodio (solución al 2,5 % en peso).

15 El reactor se enjuagó con nitrógeno y se calentó hasta 85 °C, tras lo que se añadió el 5 % de la alimentación 1 en 2 min, a continuación, se añadió el 20 % de la alimentación 2 en 2 minutos a la misma temperatura. Los restos de las alimentaciones 1 y 2 se iniciaron simultáneamente y se añadieron al reactor de acuerdo con el siguiente patrón, al tiempo que se mantenía la temperatura constante a 85 °C: a) el resto de la alimentación 1 en 180 min, b) el resto de la alimentación 2 en 210 min. Después del final de la alimentación 2, se añadieron 19,8 g de agua desmin., seguido de agitación durante 10 min a 85 °C.

20 A temperatura constante, se añadieron 5,7 g de *terc*-butilhidroperóxido (solución al 10 % en peso) y 7,0 g de acetonbisulfato de sodio (solución al 13,1 % en peso) durante el transcurso de 60 min. Se añadieron 4,9 g de Lumiten I-SC (solución al 58 % en peso) en 15 min y se agitaron en otros 15 min. Se añadieron 16,2 g de agua desmin. y el producto obtenido se enfrió hasta temperatura ambiente. Se agitaron 0,8 g de Actacid MV (solución al 1,5 % en peso) y 21,9 g adicionales de agua desmin. La dispersión de polímero obtenida tenía un valor de pH de 5,5, un contenido de sólido del 49,8 % y una viscosidad de 450 mPa·s.

25 Se mezclaron 75 partes de dispersión con 25 partes de agente adherente Snowtack SE780G (calculado sobre una base en seco) de acuerdo con la descripción del Procedimiento F.

Procedimiento D: compuesto de sacárido en la alimentación (de la invención)**Ejemplo E40 (de la invención)**

Composición de monómero: 79,5 ppcm de EHA, 8 ppcm de MMA, 8 ppcm de VAc, 2 ppcm de HPA, 2 ppcm de Sty, 0,5 ppcm de AA; 20 ppcm de compuesto de sacárido S1

30 Un reactor de vidrio, equipado con un agitador de cuchillas, un sistema de dosificación de alimentación, un termopar y un condensador de reflujo, se cargó a temperatura ambiente con una mezcla de 200,0 g de agua desmineralizada y 0,58 g de ácido ascórbico. Se prepararon dos mezclas de alimentación: a) la alimentación 1 consistió en 329,5 g de agua desmin., 422,3 g de solución de compuesto de sacárido S1 (Cargill C*Plus 10998, solución al 54 % en peso), 35,6 g Disponil FES 77 (solución al 32 % en peso), 5,1 g de Dowfax 2A1 (solución al 45 % en peso), 9,1 g de hidróxido de sodio (solución al 25 % en peso), 5,7 g de ácido acrílico, 22,8 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 22,8 g de estireno, 91,2 g de metacrilato de metilo, 91,2 g de acetato de vinilo, 906,3 g de acrilato de 2-etilhexilo; b) la alimentación 2 consistió en 69,3 g de peroxodisulfato de sodio (solución al 7 % en peso).

40 El reactor se enjuagó con nitrógeno y se calentó hasta 85 °C, tras lo que se añadieron 17,9 g de NaPS (solución al 7 % en peso). Después de 10 min, etapa a etapa, se añadió la alimentación 1 en diferentes velocidades de alimentación: 8,2 g en 6 min, a continuación, 73,6 g en 22 min, a continuación, 147,2 g en 22 min, a continuación, 220,8 g en 22 min, finalmente, el resto de la alimentación 1, 1.491,9 g, en 138 min. El resto de la alimentación 2 se inició simultáneamente y se añadió al reactor en 210 min, al tiempo que se mantenía la temperatura constante a 85 °C. Después del final de la alimentación 1 y la alimentación 2, se añadió una cantidad de 40 g de agua desmin., seguido de agitación durante 10 min a 85 °C. A temperatura constante, se añadieron 12,4 g de *terc*-butilhidroperóxido (solución al 10 % en peso) y 15,1 g de acetonbisulfato de sodio (solución al 13,1 % en peso) sobre el transcurso de 60 min. Se añadieron 10,7 g de Lumiten I-SC (solución al 58 % en peso) en 15 min y se agitaron en otros 15 min.

45 Se añadieron 40 g de agua desmin. y el producto obtenido se enfrió hasta temperatura ambiente. Se agitaron 1,7 g de Actacid MV (solución al 1,5 % en peso) y 21,9 g adicionales de agua desmin. La dispersión de polímero obtenida tenía un contenido de sólido del 59,0 % y una viscosidad de 794 mPa·s.

50 Se mezclaron 75 partes de dispersión con 25 partes de agente adherente Snowtack SE780G (calculado sobre una base en seco) de acuerdo con la descripción del Procedimiento F.

Procedimiento F: procedimiento general para combinar el agente adherente con una dispersión

55 Se mezclaron 75 partes de dispersión con 25 partes de agente adherente Snowtack SE780G (calculado sobre una base en seco). Además, el valor de pH se ajustó a pH=7 con NaOH (8 %), también se añadieron Lumiten I-SC y el

5 antiespumante Tage 2263. Ejemplo de una formulación: se pusieron 204,4 g de la dispersión de polímero del Ejemplo E2 (49,8 % en peso) en un vaso de precipitados de 500 ml. Al tiempo que se agitaba (400 rpm), en primer lugar, se añadieron 0,1 g de Tage 2263 (10 %) y 2,1 g de Lumiten ISC (58 %) a temperatura ambiente, seguido de la adición de 61,7 g de agente adherente Snowtack SE780G (55 %). El pH se ajustó a aproximadamente pH=8 mediante la adición de 2,2 g de NaOH (8 %). Finalmente, se añadieron 0,2 g de Aciticide MV (1,5 %) y 9,2 g de agua. La combinación se agitó durante aproximadamente 10 min y se dejó reposar al menos 16 horas antes de preparar los laminados de ensayo. El contenido de sólido fue de aproximadamente el 49 %.

Tabla 1: Ejemplos de referencia y comparativos, composición y procedimiento

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente	Procedimiento	
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes		tipo
Referencia	ninguna		79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,21	135	25	Snt 780 G	A
Comparación 1	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,8		25	Snt 780 G	B
Comparación 2	10	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,1	600	ninguna		C
Comparación 3	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,8	450	ninguna		C
Comparación 4	30	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,2	60	ninguna		C
Comparación 5	40	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,5	40	ninguna		C

Tabla 2: Ejemplos de referencia y comparativos, propiedades de aplicación

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
Referencia	8,9 A	15,8 A	2,0 K	5,4 A	7,1 A
Comparación 1	Transferencia de 2,5 A	Transferencia de 2,7 A	1,9 K	Transferencia de 5,1 A	Transferencia de 2,7 A
Comparación 2	6,7 A	10,2 A	>200	5,3 A	7,0 A
Comparación 3	6,2 A	8,7 A	>200	5,2 A	6,5 A
Comparación 4	la transferencia del revestimiento de liberación ya no es posible				
Comparación 5	la transferencia del revestimiento de liberación ya no es posible				

El uso de grandes cantidades del compuesto de sacárido en la formulación de ASP produce propiedades de aplicación desfavorables, tal como se demuestra en la Tabla 2. La combinación del compuesto de sacárido con una dispersión de polímero convencional, típicamente, conduce a un rendimiento deficiente con baja pegajosidad de un bucle y resistencia al pelado, tal como se puede observar en la Comparación 1. El uso del compuesto de sacárido durante el procedimiento de polimerización aumenta la resistencia a la cizalla, pero el ASP presenta muy poca adhesión cuando se emplean grandes cantidades. En particular, las muestras de la Comparación 4 y 5 con grandes cantidades del compuesto de sacárido han perdido su adhesividad y, por tanto, su idoneidad como formulación de ASP en conjunto.

Tabla 3: Ejemplos de la invención, composición y procedimiento

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero				Formulación de ASP			
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente		Procedimiento
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo	
E1	10	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,1		25	Snt 780 G	C
E2	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,8		25	Snt 780 G	C
E3	30	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,2		25	Snt 780 G	C
E4	40	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,5		25	Snt 780 G	C

Tabla 4: Ejemplos de la invención, propiedades de aplicación

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E1	12,5 A	14,9 A	59,3 K	6,1 A	10,1 A
E2	11,3 A	13,2 A	42,5 K	6,3 A	9,9 PT
E3	10,6 A	11,3 A	59,2 K	6,2 A	9,8 A
E4	10,9 A	8,8 A	25,5 K	6,1 A	9,7 A

Sorprendentemente, se pueden incorporar, ventajosamente, cantidades muy grandes del compuesto de sacárido en las formulaciones de ASP mediante el uso del procedimiento de la invención. Los perfiles de adhesivo bien equilibrados se obtienen cuando la polimerización en emulsión se lleva a cabo en presencia de los compuestos de sacárido de la invención y las dispersiones de polímero resultantes se formulan con dispersiones de agente adherente adecuadas.

5

Tabla 5

Producto	Composición y procedimiento								
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP			
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente		Procedimiento	
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo		
E5	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,1	616	25	Snt 780 G	C	
E6	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,86	2.115	25	Snt 780 G	C	
E7	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	48,95	760	25	Snt 780 G	C	
E8	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,17	602	25	Snt 780 G	C	

Tabla 6

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E5	7,9 A	15,4 A	45,2 K	5,6 A	9,9 PT

(continuación)

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
E6	8,8 A	16,2 A	35,9 K	5,9 A	9,9 PT
E7	7,8 A	17,6 A	27,2 K	5,7 A	11,5 PT
E8	8,0 A	16,4 A	50,6 K	5,6 A	9,2 A

Ejemplo E5

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La cantidad total de peroxodisulfato de sodio fue de 0,4 ppcm.

Ejemplo E6

- 5 Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La cantidad total de peroxodisulfato de sodio fue de 0,8 ppcm.

Ejemplo E7

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La cantidad total de peroxodisulfato de sodio fue de 1,2 ppcm.

10 **Ejemplo E8**

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La cantidad total de peroxodisulfato de sodio fue de 0,4 ppcm, de la que el 40 % se añadió a la carga inicial antes de comenzar la alimentación en emulsión. Estos Ejemplos demuestran la versatilidad de la invención en caso de que se deseen cantidades mayores de iniciador por razones de producción.

15

Tabla 7

Producto	Composición y procedimiento							
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Formulación de ASP		Procedimiento
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	agente adherente	tipo	
E9	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,69	1.044	25	Snt 780 G	C
E10	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,12	2.170	25	Snt 780 G	C
E11	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,53	1.970	25	Snt 780 G	C

(continuación)

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente	Procedimiento	
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo	
E12	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,09	402	25	Snt 780 G	C
E13	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,38	2.775	25	Snt 780 G	C

Tabla 8

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E9	8,4 A	14,9 A	64,9 K	5,6 A	10,1 PT
E10	9,3 A	15,4 A	67,1 K	5,8 A	9,9 PT
E11	7,7 A	15,2 A	83,8 K	5,6 A	10,7 PT
E12	8,0 A	15,3 A	52,7 K	5,5 A	9,3 A
E13	8,2 A	15,0 A	46,4 K	6,1 A	10,6 PT

Ejemplo E9

5 Se usó la misma composición de monómero de la alimentación en emulsión, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. En lugar de cargar inicialmente el 5 % de la alimentación en emulsión, se cargó el 5 % de estireno puro.

Ejemplo E10

Se usó la misma composición de monómero de la alimentación en emulsión, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. En lugar de cargar inicialmente el 5 % de la alimentación en emulsión, se cargó el 5 % de nBA puro.

10 **Ejemplo E11**

Se usó la misma composición de monómero de la alimentación en emulsión, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. En lugar de cargar inicialmente el 5 % de la alimentación en emulsión, se cargó 5 % de acrilato de metilo puro.

Ejemplo E12

15 Se usó la misma composición de monómero de la alimentación en emulsión, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. Esta vez, se cargó inicialmente el 2 % de la alimentación en emulsión total.

Ejemplo E13

20 Se usó la misma composición de monómero de la alimentación en emulsión, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. Esta vez, se cargó inicialmente el 10 % de la alimentación en emulsión total.

Tabla 9

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		Procedimiento
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente		
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	Tipo	
E14	20	S2	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	48,67	518	25	Snt 780 G	C
E15	20	S3	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,23	163	25	Snt 780 G	C
E16	20	S4	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	48,73	204	25	Snt 780 G	C

Tabla 10

Producto	Propiedades de aplicación				
	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E14	8,0 A	14,2 A	>200	5,6 A	9,8 PT
E15	8,1 A	13,4 A	114,9 K	5,4 A	7,2 A
E16	8,8 A	13,0 A	66,7 K	5,8 A	7,4 A

Ejemplo E14

- 5 Se usó el mismo procedimiento de polimerización y composición de monómero de la alimentación en emulsión que en el Ejemplo E2. Sin embargo, se usó un compuesto de sacárido diferente. Por tanto, 20 ppcm de compuesto de sacárido S2 en forma de polvo se disolvieron directamente en la carga inicial.

Ejemplo E15

Se usó el mismo procedimiento de polimerización y composición de monómero de la alimentación en emulsión que en el Ejemplo E2. Sin embargo, esta vez, se usaron 20 ppcm de compuesto de sacárido S3.

10 Ejemplo E16

Se usó el mismo procedimiento de polimerización y composición de monómero de la alimentación en emulsión que en el Ejemplo E2. Sin embargo, esta vez, se usaron 20 ppcm de compuesto de sacárido S4.

Con el procedimiento de la invención, se pueden usar diferentes compuestos de sacárido para lograr propiedades favorables de ASP. Si se desea, el compuesto de sacárido se puede disolver directamente en la carga inicial.

15 Para ello, todavía se tiene que elegir una mejor representación/descripción

Tabla 11

Producto	Composición y procedimiento				Formulación de ASP		Información y propiedades en húmedo adicionales		Observaciones	
	Dispersión de polímero		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente	Procedimiento	Variaciones		
Ejemplo	Compuento de sacaríido	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo			
E17	40	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,22	214	25	Snt 780 G	C	Dispersión con compuesto de sacaríido al 40 % en la carga. A continuación, se mezcla con 1 parte de dispersión pura del Ejemplo de referencia	contenido de sacaríido global en la dispersión del 14,3 %
E18	60	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,43	178	25	Snt 780 G	C	Dispersión con compuesto de sacaríido al 60 % en la carga. A continuación, se mezcla con 2 partes de dispersión pura del Ejemplo de referencia	contenido de sacaríido global en la dispersión del 12,5 %
E19	80	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,53	183,5	25	Snt 780 G	C	Dispersión con compuesto de sacaríido al 80 % en la carga. A continuación, se mezcla con 3 partes de dispersión pura del Ejemplo de referencia	contenido de sacaríido global en la dispersión del 11,1 %
E20	100	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	47,9		25	Snt 780 G	C	Dispersión con compuesto de sacaríido al 100 % en la carga. A continuación, se mezcla con 4 partes del Ejemplo de referencia puro	contenido de sacaríido global en la dispersión del 19 %

Tabla 12

Producto	Propiedades de aplicación				
	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
Ejemplo	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E17	9,7 A	13,3 A	63,3 K	5,6 A	7,2 A
E18	9,6 A	13,7 A	55,5 K	5,5 A	7,3 A
E19	9,6 A	14,0 A	47,7 K	5,5 A	7,8 A
E20	9,3 A	14,3 A	>70	5,5 A	7,9 A

Ejemplos E17-E20: mezclas de dispersiones que contienen compuesto de sacárido y libres como base de las formulaciones de ASP.

Tabla 13

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		Procedimiento
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente		
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo	
E21	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			20	Snt 780 G	C
E22	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			15	Snt 780 G	C
E23	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			10	Snt 780 G	C
E24	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			25	T01	C
E25	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			20	T01	C
E26	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			15	T01	C
E27	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA			10	T01	C

Tabla 14

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E21	8,7 A	13,8 A	61,2 K	5,8 A	7,8 A
E22	7,0 A	11,5 A	>200	5,5 A	7,7 A
E23	6,7 A	9,1 A	>200	5,3 A	7,3 A
E24	7,4 A	10,4 A	9,2 K	4,8 A	7,8 A
E25	6,8 A	8,8 A	36,9 K	4,7 A	7,5 A
E26	6,6 A	8,9 A	>200	4,7 A	7,4 A
E27	6,7 A	9,1 A	>200	4,3 A	7,2 A

Las dispersiones de polímero adecuadas de acuerdo con la invención se pueden formular con una diversidad de agentes adherentes diferentes, tal como se demuestra mediante los Ejemplos en las Tablas 13 y 14.

Tabla 15

Producto	Composición y procedimiento							
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente		Procedimiento
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo	
E28	20	S1	84,5 de EHA/3 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	48,73	408	25	Snt 780 G	C
E29	20	S1	86,5 de EHA/1 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,89	774	25	Snt 780 G	C
E30	20	S1	79,75 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,25 de AA	49,4	1.434	25	Snt 780 G	C
E31	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,18	692	25	Snt 780 G	C
E32	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,23	366	25	Snt 780 G	C

(continuación)

Producto	Composición y procedimiento						
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP	
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente	Procedimiento
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes	tipo
E33	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA/0,25 de GMA	49,17	172	25	Snt 780 G C
E34	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA/0,5 de GMA	48,9	108	25	Snt 780 G C
E35	20	S1	49,5 de n-BA/30 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,24	1.502	25	Snt 780 G C
E36	20	S1	49,5 de n-BA/30 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	49,58	446	25	Snt 780 G C

Tabla 16

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E28	9,0 A	15,1 A	37,3 K	5,7 A	8,2 A
E29	9,4 A	13,7 A	19,7 K	5,5 A	7,8 A
E30	8,3 A	13,1 A	26,9 K	5,6 A	8,4 A
E31	9,5 A	15,2 A	22,1 K	6,1 A	7,7 A
E32	11,0 A	19,4 A	3,7 K	6,8 A	12,1 PT
E33	8,4 A	13,6 A	44,7 K	5,5 A	
E34	9,3 A	12,3 A	30,7 K	5,5 A	
E35	8,7 A	9,5 A	>200	5,5 A	7,6 A
E36	9,2 A	12,0 A	108,0 K	5,8 A	7,5 A

Ejemplo E28

Se usó el mismo procedimiento de polimerización y cantidad de polisacárido S1 que en el Ejemplo E2. La

composición de monómero de la alimentación en emulsión se ajustó para contener 84,5 de EHA, 3 de MMA, 8 de VAc, 2 de HPA, 2 de S y 0,5 de AA.

Ejemplo E29

5 Se usó el mismo procedimiento de polimerización y cantidad de polisacárido S1 que en el Ejemplo E2. La composición de monómero de la alimentación en emulsión ajustada para contener 86,5 de EHA, 1 de MMA, 8 de VAc, 2 de HPA, 2 de S y 0,5 de AA.

Ejemplo E30

10 Se usó el mismo procedimiento de polimerización y cantidad de polisacárido S1 que en el Ejemplo E2. La composición de monómero de la alimentación en emulsión se ajustó para contener 79,75 de EHA, 8 de MMA, 8 de VAc, 2 de HPA, 2 de S y 0,25 de AA.

Ejemplo E31

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La alimentación en emulsión contenía, adicionalmente, 0,05 ppcm de tDMK.

Ejemplo E32

15 Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La alimentación en emulsión contenía, adicionalmente, 0,1 ppcm de tDMK.

Ejemplo E33

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La alimentación en emulsión contenía, adicionalmente, 0,25 ppcm de GMA.

20 **Ejemplo E34**

Se usó la misma composición de monómero, cantidad y tipo de compuesto de sacárido y procedimiento de polimerización que en el Ejemplo E2. La alimentación en emulsión contenía, adicionalmente, 0,5 ppcm de GMA.

Ejemplo E35

25 Se usó el mismo procedimiento de polimerización y cantidad de polisacárido S1 que en el Ejemplo E2. La composición de monómero de la alimentación en emulsión se ajustó para contener 49,5 de n-BA, 30 de EHA, 8 de MMA, 8 de VAc, 2 de HPA, 2 de S y 0,5 de AA. Asimismo, esta vez, solo se cargó inicialmente el 2 % de la alimentación en emulsión total.

Ejemplo E36

30 Se usó el mismo procedimiento de polimerización y cantidad de polisacárido S1 que en el Ejemplo E2. La composición de monómero de la alimentación en emulsión se ajustó para contener 84,5 de EHA, 3 de MMA, 8 de VAc, 2 de HPA, 2 de S y 0,5 de AA.

35 Las muestras de las Tablas 15 y 16 ejemplifican la versatilidad del enfoque de la invención para proporcionar formulaciones de ASP bien equilibradas con gran cantidad de recursos renovables. Los polímeros se pueden ajustar para presentar una alta resistencia cohesiva o una alta resistencia al pelado, dependiendo de la necesidad de aplicación específica.

Tabla 17

Producto	Composición y procedimiento							Procedimiento
	Dispersión de polímero					Formulación de ASP		
Ejemplo	Compuesto de sacárido		Monómeros	Contenido de sólido	Viscosidad	Agente adherente	Tipo	
	ppcm	tipo	en ppcm	%	mPa·s	partes		
E37	20	S1	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	59,21	721	25	Snt 780 G	D
E38	20	S3	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	58,51	690	25	Snt 780 G	D
E39	20	S4	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	58,56	820	25	Snt 780 G	D
E40	20	S2	79,5 de EHA/8 de MMA/8 de VAc/2 de HPA/2 de S/0,5 de AA	59,04	794	25	Snt 780 G	D

Tabla 18

Producto	Propiedades de aplicación				
Ejemplo	Pegajosidad de un bucle en N por 25 mm		Resistencia a la cizalla en h	Resistencia al pelado a 90° en N por 25 mm	
	HDPE	Acero	Acero	HDPE en 20 min	Acero en 20 min
E37	8,1 A	8,1 A	33,3 K	5,5 A	
E38	10,3 A	9,2 A	74,9 K	6,2 A	
E39	9,4 A	8,9 A	55,6 K	6,2 A	
E40	11,6 A	10,4 A	31,3 K	6,2 A	7,1 A

Ejemplo E37

- 5 La composición de monómero y el procedimiento de polimerización fueron los mismos que en el Ejemplo E40. Esta vez, se cargaron 20 ppcm de compuesto de sacárido S1 en lugar de S2.

Ejemplo E38

La composición de monómero y el procedimiento de polimerización fueron los mismos que en el Ejemplo E40. Esta vez, se cargaron 20 ppcm de compuesto de sacárido S3 en lugar de S2.

Ejemplo E39

- 10 La composición de monómero y el procedimiento de polimerización fueron los mismos que en el Ejemplo E40. Esta vez, se cargaron 20 ppcm de compuesto de sacárido S4 en lugar de S2.

Los Ejemplos E37 a E40 demuestran una manera de obtener altos contenidos de sólidos que contienen dispersiones de polímero de acuerdo con la presente invención. Otras maneras resultarán evidentes para el practicante experimentado.

- 5 La capacidad de lavado se determinó en muestras seleccionadas de acuerdo con el procedimiento general del ensayo de lavado d). Una etiqueta de papel recubierta con 20 g/m² de adhesivo comparativo del Ejemplo de referencia se desprendió después de 30 segundos de la superficie de vidrio. El adhesivo permaneció acoplado a la etiqueta de papel. Una etiqueta recubierta con 20 g/m² de adhesivo de la invención del Ejemplo E2 se desprendió en dos fases. En primer lugar, la lámina delantera del papel se desprendió de la botella después de 10 segundos, posteriormente, la capa de adhesivo se desprendió limpiamente de la superficie de vidrio como una lámina individual, después de aproximadamente 30 segundos. Este desprendimiento gradual puede permitir una separación limpia del material de papel y el adhesivo para mejorar el procedimiento de reciclaje de papel.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación, que comprende:

i) una dispersión de polímero acuosa, que comprende:

a) al menos un homopolímero o copolímero P que contiene, en forma de unidades polimerizadas, al menos un monómero etilénicamente insaturado, en el que como el al menos un monómero etilénicamente insaturado se emplea una mezcla de monómeros, que consiste en:

a1) del 65 % al 99,8 % en peso de al menos un monómero A, en la que dicho monómero A es al menos un acrilato de alquilo C₂-C₁₂;

a2) del 0,1 % al 30 % en peso de al menos un monómero B seleccionado del grupo que consiste en un acrilato de metilo, un metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un derivado de metacrilato de alquilo C₁-C₁₂, un monómero vinilaromático, un éster de vinilo de ácidos carboxílicos C₂-C₁₀ alifáticos o mezclas de los mismos;

a3) del 0 % al 10 % en peso de al menos un monómero C, en la que dicho monómero C es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxialquilo;

a4) del 0,1 % al 5 % en peso de al menos un monómero D, en la que dicho monómero D es un monómero monoetilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido,

en la que el total de monómeros A a D es igual al 100 % en peso, y

b) al menos del 10 al 70 % en peso, en base al total de monómeros A a D, del al menos un compuesto de sacárido S;

en la que en a) el al menos un homopolímero o copolímero P se obtiene mediante la polimerización del al menos un monómero etilénicamente insaturado en presencia de al menos una parte del al menos un compuesto de sacárido S de b);

ii) al menos un agente adherente.

2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de sacárido S se selecciona del grupo que consiste en almidón, celulosa, goma guar, goma xantana, alginato, pectina, quitosano, goma arábiga, goma gellan o mezclas de los mismos.

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto de sacárido S es almidón, un derivado de almidón y/o un producto de sustitución de estos.

4. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la formulación es una formulación acuosa.

5. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido de sólidos en la dispersión de polímero es del ≥ 5 al ≤ 90 % en peso.

6. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente adherente se selecciona del grupo que consiste en resinas naturales, resinas de hidrocarburos, poliacrilatos o mezclas de los mismos.

7. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende

i) del 50 al 95 % en peso de la dispersión de polímero,

ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,

iii) del 0 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y

iv) del 0 al 10 % en peso de un aditivo,

en la que el total de los compuestos de i) a iv) es igual al 100 %.

8. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende

i) del 15 al 90 % en peso de la dispersión de polímero,

ii) del 5 al 50 % en peso de al menos un agente adherente,

iii) del 0 al 3 % en peso de al menos un tensioactivo, y

iv) del 0 al 10 % en peso de al menos un aditivo,

v) del 5 al 80 % en peso de al menos una dispersión de polímero adicional v), que es diferente de la dispersión de polímero acuosa i),

en la que el total de los compuestos de i) a v) es igual al 100 %.

9. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la dispersión de polímero v)

comprende a1) al menos un homopolímero o copolímero P1 que contiene, en forma de unidades polimerizadas, un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C₁-C₁₂, metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂, estireno, 1,4-butadieno, etileno, acetato de vinilo o mezclas de los mismos.

- 5 10. Un procedimiento de preparación de una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una polimerización en emulsión acuosa por radicales libres de monómeros del al menos un monómero etilénicamente insaturado del que el al menos un homopolímero o copolímero P se compone mediante un procedimiento de alimentación de monómero, por lo que del 0 al 50 % de los monómeros etilénicamente insaturados, en base a la cantidad total de los monómeros a polimerizar, se añade en condiciones de polimerización a entre el 0 y el 100 % del al menos un compuesto de sacárido S, en base a la cantidad total de los monómeros a polimerizar, y al menos el resto del al menos un monómero etilénicamente insaturado y el al menos un compuesto de sacárido S se añaden en el transcurso de la polimerización.
- 10 11. El uso de la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como adhesivo, preferentemente como adhesivo sensible a la presión.
- 15 12. El uso de la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de láminas autoadhesivas, cintas autoadhesivas, etiquetas autoadhesivas o etiquetas de lavado.
13. Una lámina autoadhesiva, una cinta autoadhesiva, una etiqueta autoadhesiva o una etiqueta de lavado que comprende la formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.