

P,- 35.842

DCP 4163 British
Appln. N° 32951/66



343299

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED

entidad / de nacionalidad británica

con domicilio en 1, Albany Street, Londres, Inglaterra

por: "UN METODO DE HACER UNA COMPOSICION ADHESIVA SENSIBLE
A LA PRESION". (Clase Internacional C08f C09j).



Esta invención se refiere a mejoras en o relativas a composiciones polímeras y se refiere particularmente a mejoras relativas a adhesivos sensible a la presión.

5 Ha habido propuestas anteriores para composiciones adhesivas conteniendo los ésteres acrílicos más elevados, pero ninguna de estas propuestas anteriores ha sido particularmente satisfactoria.

Es el objeto de la presente invención proporcionar una composición adhesivo sensible a la presión que se adhiera facilmente a una variedad de substratos y que muestre buenas propiedades cohesivas.

Según la presente invención se crea una composición adhesiva sensible a la presión que comprende un producto de reacción polímero derivado de una mezcla de reacción que incluye (A) una proporción principal de éster acrílico, (B) un hidroxí éster de un ácido polimerizable y (C) un ácido polimerizable, incluyendo la cadena de alcohol del éster acrílico una cadena recta de una longitud media de entre 5 y 9 átomos de carbono unida al átomo de carbono unido al grupo carboxilo, estando cada uno de dichos átomos de carbono enlazado a al menos un átomo de hidrógeno.

Preferiblemente la proporción de éster acrílico en la mezcla de reacción es al menos 74% en peso basado sobre el contenido total de monómeros polimerizables de la mezcla de reacción.

Semejante composición adhesiva sensible a la presión puede ser proporcionada en forma de emulsión o látex. Se adherirá fácilmente a una amplia variedad de substratos particularmente los de un tipo de celulosa.

30 Como se indica antes, el componente principal de



la composición adhesiva es un éster acrílico. Puede usarse una mezcla de dos o más ésteres acrílicos. La mayor parte del éster acrílico está producida a partir de ácido acrílico aunque puede estar presente una cantidad menor de éster basada en el ácido metacrílico. También puede estar incluido éter vinílico en el componente de éster acrílico. Pequeñas cantidades de otros monómeros tales como acetato de vinilo, estireno o un derivado sustituido del mismo pueden también estar presentes en una cantidad de menos de 10% en peso basado sobre el componente de éster acrílico de la composición adhesiva.

Como se ha establecido más arriba, la cadena de alcohol del ácido acrílico deberá incluir una cadena recta de una longitud media de entre 5 y 9 átomos de carbono unida al átomo de carbono unido al grupo carboxilo. Se ha establecido también que cada átomo de carbono deberá estar enlazado a al menos un átomo de hidrógeno. En otras palabras, un grupo alcohol terciario no puede formar parte de la cadena de alcohol. Por otra parte, el átomo de carbono en la posición alfa para el enlace carboxílico no debe ser un átomo de carbono terciario. Preferiblemente, la cadena incluye al menos seis átomos de carbono y son ésteres acrílicos preferidos el acrilato de 2-etilhexilo y el acrilato de n-heptilo.

Si un éster de metacrilato forma parte del componente de éster acrílico de la composición adhesiva, el número de átomos de carbono en él se calcula como si hubiera 3 átomos menos en la cadena de alcohol hasta una longitud total de cadena de alcohol de 12 átomos de carbono. Cualquiera átomos de carbono que formen parte de la cadena de

343299



alcohol de un éster metacrílico por encima de 12 no se encuentran, de manera que semejante éster es el equivalente de un acrilato de monilo de cadena recta. Por otra parte, si se obtiene un valor negativo al deducir tres átomos de carbono del número de átomos de carbono de la parte de alcohol de un éster metacrílico, aquél es tomado en consideración como un factor negativo al calcular la longitud media de la parte de alcohol del éster acrílico.

5

10

Cuando está incluido un éter-éster en los componentes del éster acrílico, el oxígeno se cuenta como uno y medio átomos de carbono.

15

20

El segundo componente de la composición adhesiva es un hidroxí éster de un ácido polimerizable y éste puede formarse a partir de ácido acrílico o metacrílico y un glicol tal como acrilato de hidroxitilo, acrilato de hidroxipropilo (monoacrilato de propilenglicol) o los metacrilatos correspondientes o sus mezclas. Por supuesto, muchos ésteres de hidroxipropilo técnicos son mezclas de isómeros pero esto no tiene importancia para los fines de la presente invención, ni la inclusión de pequeñas cantidades de impurezas técnicas de diacrilatos o dimetacrilatos.

25

El ácido polimerizable que se utiliza en la producción de la composición adhesiva de la invención es preferiblemente el ácido acrílico o metacrílico. Puede ser también un semi-éster de un ácido polimerizable dibásico, por ejemplo maleato de monobutilo.

30

Al determinar qué cantidades de ácidos polimerizables y de hidroxí ésteres de ácido polimerizable pueden incluirse en la composición de la invención es deseable basar la determinación sobre la cantidad de grupos hidroxí

343299



libres o carboxilo libres presentes en ellos.

Se ha encontrado que son satisfactorias cantidades bastante pequeñas de estos componentes. Por ejemplo, la cantidad de ácido polimerizable utilizada proporciona preferiblemente de 0,15% a 6,2% en peso, basado sobre el total de monómeros polimerizables, de grupos carboxilo. Se prefiere especialmente una cantidad que proporciona al menos 0,3% en peso de grupos carboxilo (6,2% en peso de grupos carboxilo corresponde, por ejemplo, a 10% en peso de ácido acrílico). La cantidad de hidroxí éster usada proporciona preferiblemente de 0,035% a 1,47% en peso, basado sobre el total de monómeros polimerizables, de grupos hidroxilo. se prefiere especialmente una cantidad que proporciona al menos 0,07% en peso de grupos hidroxilo (1,47% en peso de grupos hidroxilo, corresponde, por ejemplo a 10% en peso de acrilato de hidroxietilo). No es necesario utilizar el hidroxí éster y el ácido polimerizable en proporciones equimolares sino que se prefiere que la relación molar varíe entre 2:1 y 1:2 para cantidades más pequeñas de los dos componentes, limitándose esta relación hasta 1,5:1 a 1:1,5 cuando sus cantidades se aproximan hacia las cantidades máximas preferidas.

La cantidad bruta de un hidroxí éster del ácido polimerizable o del ácido polimerizable no debe exceder preferiblemente una cantidad individual de 15% en peso, basado sobre el total de los monómeros de polímero presentes, y su peso combinado no debe exceder preferiblemente el 26% en peso sobre la misma base.

Puede incluirse de manera útil acrilato de metilo como parte de la mezcla de monómeros de acrilato puesto



que tiene un efecto beneficioso sobre la resistencia permanente del producto. Una cantidad deseable es diez por ciento en peso basado sobre el total de monómeros de la composición aunque esta cantidad puede ser variada.

5 La preparación del adhesivo puede efectuarse por métodos bien conocidos en la técnica. Así, el peso molecular de los polímeros obtenidos puede conservarse elevado por la utilización de métodos redox de polimerización y temperaturas bajas. Alternativamente, el peso molecular
10 puede ser reducido con el auxilio de modificadores de cadena tales como el lauril mercaptano. Como norma general, son deseables pesos moleculares más elevados cuando la cadena de alcohol del éster acrílico, que es el principal componente de la composición adhesiva, se aproxima a una
15 longitud media de cadena de 9 átomos de carbono.

Un método preferido de preparar un adhesivo en forma de emulsión es pre-emulsificar la parte principal de los monómeros polimerizables junto con los agentes emulsificadores y seguidamente añadir esta mezcla pre-emulsificada en una corriente lenta a un recipiente de reacción que
20 contenga el resto de los reaccionantes.

La invención es ilustrada por los Ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes son partes en peso.

EJEMPLO I

25 Se polimerizó una composición a partir de los ingredientes siguientes:

343299



Partes

	Acrilato de 2-etilhexilo	138,8 g.
	Acido metacrílico	7,6 g.
	Monoacrilato de propilenglicol	13,6 g.
5	Sal de sodio del ácido dioctil sulfosuccinico	9,6 g.
	Pluronic L61	4,8 g.
	Bicarbonato de sodio	0,4 g.
	Persulfato de potasio	0,4 g.
	Agua	240,0 g.

10 El acrilato de 2-etilhexilo, el ácido metacrílico, y el monoacrilato de propilenglicol fueron mezclados juntos y la mitad de la sal de sodio del ácido dioctil sulfosuccinico fué disuelta en la mezcla. El resto de los ingredientes fueron disueltos en la fase de agua y se añadió

15 el 5% de los monómeros, elevándose la temperatura a 75°C. El resto de los monómeros fué entonces añadido en una corriente gradual durante un período de $3\frac{1}{2}$ horas a una temperatura de 80-85°C. Finalmente la temperatura de 80-85°C de la mezcla se elevó a 90°C y fué conservada a ese valor

20 aproximadamente durante una hora.

La emulsión resultante era moderadamente libre para fluir y tenía un tamaño de partículas sustancialmente por debajo de $\frac{1}{2}$ micra. Su pH era de aproximadamente 3,5 y dió una película transparente, limpia y muy pegajosa.

25

EJEMPLO II

Se polimerizó una composición a partir de los ingredientes siguientes:

30

343299



M. A. S.

		<u>Partes</u>
	Acrilato de 2-etilhexilo	124,0 g.
	Acido acrílico	6,4 g.
	Monoacrilato de propilenglicol	13,6 g.
5	Sal de sodio del ácido dioctil sulfosuccínico	9,6 g.
	Pluronic L61	4,8 g.
	Bicarbonato de sodio	0,4 g.
	Persulfato de potasio	0,4 g.
	Agua	240,0 g.
10	Acetato de vinilo	16,0 g.

Esta fué polimerizada de la misma manera que la mezcla del Ejemplo I y se obtuvo una emulsión con propiedades similares a la del Ejemplo I, siendo su pH de 3,1 y estando el tamaño de partículas sustancialmente por debajo de $\frac{1}{2}$ micra.

EJEMPLO III

Se polimerizó una composición a partir de los ingredientes siguientes:

		<u>Partes</u>
20	Agua	1.330,0 g.
	Sal de sodio del ácido dodecilbenceno sulfónico	38,0 g.
	Pluronic F68	114,0
	Persulfato de potasio	5,7
	Acrilato de 2-etilhexilo	1.597,0
25	Monoacrilato de propilenglicol	57,0
	Acido metacrílico	57,0
	Acrilato de metilo	190,0
	Agua	608,0
	Persulfato de potasio	2,0

30 El acrilato de 2-etilhexilo, el monoacrilato de

12.9.67



propilenglicol, el ácido metacrílico y el acrilato de metilo fueron mezclados juntos para formar una fase de monómeros. El Pluronic F68, la sal de sodio del ácido dodecibenceno sulfónico, el agua (1.330 partes) y el persulfato de potasio (5,7 partes) fueron disueltos independientemente y después emulsificados con la fase de monómeros en un recipiente de pre-emulsión. El agua (608 partes), y el persulfato de potasio (2 partes) fueron disueltos en un recipiente de reacción de acero inoxidable y se añadió al reactor 5% de la mezcla del recipiente de pre-emulsión, elevándose la temperatura a 70^o-75^oC. Cuando los monómeros añadidos se habían polimerizado sustancialmente, se añadió el resto en un período de cinco horas a una temperatura de 75^o-77^oC. Finalmente, la temperatura fué conservada a 80^oC durante aproximadamente 30 minutos.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 51,2%, era de viscosidad moderada y tenía un tamaño de partículas sustancialmente por debajo de $\frac{1}{2}$ micra. Era mecánicamente estable.

EJEMPLO IV

Se polimerizó una composición a partir de los ingredientes siguientes:

	<u>Partes</u>
Agua	770
25 Persulfato de potasio	1,2
Agua	1.164
Pluronic F68	120
Sal de sodio del ácido dodecibenceno sulfónico (pasta 70%)	34,2
30 Acrilato de 2-etilhexilo	1.780



Acrilato de metilo	100
Acrilato de 2-hidroxipropilo	60
Acido metacrílico	60
Persulfato de potasio	1,2

5 El acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el ácido metacrílico y el acrilato de metilo fueron mezclados juntos para formar una fase de monómeros. El Pluronic F68, la sal de sodio del ácido dodecibenceno sulfónico, el agua (1.164 partes) y una parte

10 del persulfato de potasio (1,2 partes) fueron disueltos independientemente y después emulsificados con la fase de monómeros en un recipiente de pre-emulsión. El agua (770 partes) y la otra parte del persulfato de potasio (1,2 partes) fueron disueltos en un recipiente de reacción de acero inoxidable y se añadió el 5% de la mezcla del recipiente de pre-emulsión al reactor, elevándose la temperatura

15 a 60^o-65^oC. Cuando los monómeros añadidos se habían polimerizado sustancialmente, se añadió el resto en un período de tres horas a una temperatura de 80^o-82^oC. Finalmente,

20 la temperatura fué conservada a 84^o-86^oC. durante aproximadamente 30 minutos. La reacción fué llevada a cabo en una atmósfera de nitrógeno.

La emulsión resultante tenía un contenido de sólidos de 51,5%, un pH final de 3 y un tamaño de partículas

25 de menos de $\frac{1}{2}$ micra. La viscosidad de un cierto número de muestras variaba de 5 a 10 poises, medida en un viscosímetro Brookfield a velocidad 6 con aguja libre.

El Pluronic L61 como se menciona en los ejemplos anteriores es un copolímero de óxido de propileno y óxido

30 de etileno (10%). Su peso molecular aproximado es 1.750.

12.9.67

- 10 -

343299



El Pluronic F68 es un copolímero en bloque de los mismos óxidos, siendo el óxido de etileno el 80% del total. Su peso molecular es aproximadamente 1.750.

5 Las emulsiones adhesivas sensibles a la presión producidas por los procedimientos de los Ejemplos I a IV fueron sometidos a ensayos como sigue:

	<u>EJEMPLO I</u>	<u>EJEMPLO II</u>	<u>EJEMPL. III</u>	<u>EJEMPLO IV</u>
Ensayo Keil	750-1.000 g	770-800 g	1.800 g	2.100
10 Ensayo de cortadura	21 $\frac{1}{4}$ -24 min	33 min	90 min	por encima de 5 h.
Ensayo Douglas			127-152,5mm	101,5-152,5 mm

15 Los ensayos fueron realizados con un papel al cromo puro normal. Después de elevar el pH a 8,5 con amoníaco, el adhesivo del Ejemplo I dió un valor de 650-950 gramos con el ensayo Keil y un valor en exceso de 63 minutos con el ensayo de cortadura.

20 Generalmente se ha encontrado que un adhesivo que incluye polímeros con un peso molecular más elevado da valores aumentados con los ensayos Keil y de cortadura y valores reducidos con el ensayo Douglas. Así, los niveles de polímeros deberán ser elegidos en dependencia de las exigencias específicas del adhesivo producido.

25 Los detalles de los tres ensayos aludidos antes son como sigue:

El ensayo Keil

30 Una tira de cinta de 305 mm x 25,5 mm es fijada con un vuelo de 152,5 mm a una placa de vidrio. Cada tira es madurada a 65% R.H. y 18°C durante veinticuatro horas antes de aplicación por un rodillo. El vuelo de 152,5 mm

343299



es desprendido por medio de un devanador que actúa a través de una balanza de muelles después de doblar la cinta a 180° y accionado a 127 mm por minuto en una distancia de 101,5 mm. Se anota la fuerza de desprendimiento media.

5 El ensayo de cortadura

Una tira de cinta de 152,5 mm x 25,5 mm es fijada a una placa de vidrio sujeta en un plano vertical de manera que sólo 25,5 mm están fijados al vidrio. Un peso normal de 1.814,36 g se sujeta a la tira y se anota el tiempo de cortadura para hacer que la tira se suelte. Cada tira es madurada a 65 R.H. y 18°C.

10

El ensayo de pegado Douglas

Este incluye un canal de latón de aproximadamente 1,22 m de longitud y 38 mm de anchura. En un extremo está un cuadrante de aproximadamente 305 mm de diámetro. Una pieza de cinta se coloca en el canal con el adhesivo hacia arriba y se fija a través de una garganta al extremo del cuadrante, siendo conservada en posición por un peso. Una bola de cojinete de 25,5 mm de diámetro es dejada caer desde varias alturas marcadas sobre el cuadrante. Se registra la altura desde la cual es dejada caer de tal manera que alcance espontáneamente el extremo de la pista horizontal. Cuanto mayor es la altura, mayor es la pegajosidad.

15

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 22 de Julio de 1.966 con el número 32951/66 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

30

343299



N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un método de hacer una composición adhesiva sensible a la presión, que comprende un producto de reacción polímero derivado de una mezcla de reacción que incluye un éster acrílico, caracterizado por mezclar (A) una
15 proporción principal de éster acrílico (B) un hidroxí éster de un ácido polimerizable y (C) un ácido polimerizable donde la cadena de alcohol del éster acrílico incluye una cadena recta de una longitud media de entre 5 y 9 átomos de carbono unidos al átomo de carbono unido al grupo carboxilo, estando enlazado cada uno de dichos átomos de carbono a al menos un átomo de hidrógeno.

20 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de éster acrílico es al menos 74% en peso basado sobre el contenido total de monómero polimerizable de la mezcla de reacción.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el éster acrílico contiene una cantidad secundaria de éster derivado del ácido metacrílico.

25 4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque el hidroxí éster (B) de un ácido polimerizable es un éster de ácido acrílico o metacrílico y un glicol.

30 5.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque el glicol es acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

343299



6.- Un método según la reivindicación 4, caracterizado porque el glicol es acrilato de hidroxipropilo o metacrilato de hidroxipropilo.

5 7.- Un método según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el ácido polimerizable (C) es ácido acrílico o ácido metacrílico.

8.- Un método según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido polimerizable (C) es un semi-éster o un ácido polimerizable dibásico.

10 9.- Un método según la reivindicación 8, caracterizado porque el semi-éster es maleato de monobutilo.

15 10.- Un método según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad de ácido polimerizable (C) usada proporciona de 0,3% a 6,2% en peso, basado sobre la cantidad total de monómeros polimerizables de la mezcla de reacción, de grupos carboxílicos.

20 11.- Un método según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad de hidroxí éster (B) de ácido polimerizable usado proporciona de 0,07% a 1,47% en peso, basado sobre la cantidad total de monómeros polimerizables de la mezcla de reacción, de grupos hidroxilo.

12.- Un método de hacer una composición adhesiva sensible a la presión.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

30

343299

12.9.67



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 SEP. 1967

P.A.

[Handwritten signature]
Alcalde de Madrid
Por Poder

343299