

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 486**

51 Int. Cl.:

C08F 2/16 (2006.01)

C08F 253/00 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C09J 151/04 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/EP2015/078391**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15804748 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3227344**

54 Título: **Composiciones sensibles a la presión basadas en una dispersión acuosa polimérica de caucho modificado**

30 Prioridad:

04.12.2014 EP 14196362

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

26.04.2021

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LUGLI, MARIO;
AMADEI, UMBERTO;
FERRETTI, SIMONA;
RESTA, LUCA y
SAIJA, LEO MARIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 821 486 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

Composiciones sensibles a la presión basadas en una dispersión acuosa polimérica de caucho modificado

- 5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa polimérica específica, partículas poliméricas basadas en un polímero de caucho modificado injertado, en particular basadas en un polímero de caucho natural modificado, a un procedimiento específico de preparación, a una composición adhesiva en particular composición adhesiva de PSA, a usos de dicha dispersión acuosa polimérica en dichas composiciones adhesivas y el adhesivo resultante como producto final. Las dispersiones poliméricas acuosas según la presente invención son adecuadas para la producción de un adhesivo sensible a la presión (PSA), capaz de proporcionar buena adhesión a superficies polares y no polares manteniéndose al mismo tiempo el tacto suave típico de los adhesivos a base de caucho natural.
- 10 Los adhesivos sensibles a la presión formados con la composición polimérica de la presente invención (mediante el uso de dicha dispersión acuosa polimérica) muestran la característica adicional de tener alta fuerza de cohesión, alta resistencia a la fluencia, al tiempo que evitan cualquier transferencia de restos residuales de los adhesivos sobre los sustratos, lo que significa que el fallo es específicamente adhesivo.
- 15 Una de las características clave de la presente invención es producir una dispersión acuosa híbrida a base de polímero, que es una mezcla de una dispersión polimérica acuosa a) formada por partículas poliméricas de polímero de caucho, en particular polímero de caucho natural modificado, en particular injertado con una composición monomérica que comprende monómeros acrílicos específicos y por una dispersión polimérica acuosa b) formada por partículas poliméricas emitidas a partir de la misma composición monomérica que la injertada en dicho polímero de caucho a) y mezcla de dispersión acuosa de a) + b) que es estable en el momento del almacenamiento, tiene bajas cantidades de coágulo seco, además de las altas prestaciones adhesivas mencionadas anteriormente. En particular, dicha dispersión
- 20 a) del polímero de caucho injertado a) se emite directamente desde una dispersión acuosa (látex) de dicho polímero de caucho mediante un proceso específico de polimerización en emulsión de dicha composición monomérica en presencia de dicha dispersión de caucho acuosa como materia prima. Se prefiere particularmente el caucho natural, pero también pueden usarse otros polímeros de caucho sintético insaturados en dispersión acuosa, más particularmente copolímeros de butadieno o de isopreno en una dispersión acuosa, como látex SBR (caucho de estireno-butadieno) o látex de copolímeros equivalentes de isopreno.
- 25 La dispersión acuosa polimérica híbrida de la presente invención puede aplicarse directamente sobre los sustratos como composición adhesiva o para una dispersión acuosa polimérica específica con el polímero que tiene grupos funcionales adecuados para la reticulación, en una composición adhesiva curable de dos componentes, que comprende además de dicha dispersión acuosa un reticulante adecuado seleccionado de poliisocianatos, poliaziridinas o complejo de óxido de zinc, dependiendo de dichos grupos funcionales introducidos mediante monómeros funcionales específicos.
- 30 De la técnica anterior, se conocen muchos intentos de producir diferentes dispersiones de copolímeros híbridos, entre oligómeros de hidrocarburos o monómeros de caucho y acrílicos, pero solo unos pocos consideran un polímero de caucho y en particular un polímero de caucho natural como polímero base.
- 35 Los documentos US 2010266837 y US 5625005 describen la producción de un copolímero híbrido entre oligómeros de hidrocarburos, poliisopreno hidrogenado o macrómero de butileno-etileno y monómeros acrílicos, esto con el fin de mejorar la adhesión en sustratos de baja energía superficial como el polipropileno, mientras se mantiene un alto nivel de cizalladura y SAFT (temperatura de fallo de adhesión a la cizalladura). Sin embargo, no hay ninguna ejemplificación de dispersión acuosa como en la presente invención y todos los ejemplos se refieren a polimerización a base de disolvente (en disolución) y no se describe el uso de una dispersión acuosa de polímero de caucho (látex), como el polímero base del polímero híbrido obtenido.
- 40 El documento US 7396871 se refiere a un adhesivo PSA, compuesto por un látex híbrido de caucho natural acrílico, con alta resistencia a la cizalladura, sobre todo a 50°C y adhesión inalterada, pero la dispersión polimérica híbrida a base de agua se produce mediante polimerización en miniemulsión de una disolución orgánica de caucho natural molido seco disuelto en los monómeros acrílicos para formar dicha emulsión previa (disolución dispersa) con el uso de sistemas sofisticados de alta energía. En el ejemplo 2, se enseña que si el procedimiento no se realiza según una polimerización en miniemulsión, debido a las precipitaciones de caucho natural, se forma una gran cantidad de coágulo seco.
- 45 El documento US 2007010610 describe la preparación de un polímero híbrido, donde solo se injertan de 0,01-5 partes de un monómero acrílico en 100 partes de caucho natural, usando iniciadores orgánicos. Luego, la dispersión polimérica híbrida se coagula y se seca, finalmente se combina con un agente de acoplamiento de silano y sílice pirógena, para ser utilizada en la producción de neumáticos.
- 50 El documento US 2003022980 describe un PSA con adhesión mejorada en sustratos de baja energía con alta resistencia a la cizalladura, basándose en polímero híbrido entre monómeros acrílicos y preferiblemente macrómeros de etileno-butileno. No se describe el uso de ningún polímero de caucho en dispersión acuosa modificado mediante polimerización en emulsión en agua para producir adhesivos PSA.
- 55

Los documentos US 6383653B1, US 5190818 y US 4918128 se refieren a una clase especial de adhesivos PSA, destinados a la producción de papel de correspondencia, con propiedades de cohesión particularmente resistentes a las temperaturas y los aceites de silicona. Estos adhesivos de PSA se basan en un polímero de caucho natural modificado con un máximo del 40% p/p de monómeros acrílicos y compuesto con diferentes tipos de aditivos, como almidón y sílice pirógena. Sin embargo, no se describe un procedimiento necesario para producir estos PSA y, además, la cantidad de monómeros acrílicos está en proporciones menores con respecto al caucho natural.

El documento JP 2005097487 describe la preparación de caucho natural modificado con monómeros acrílicos, reivindica el uso de peróxidos orgánicos pero en una polimerización estática sin agitación para evitar la formación de coágulo seco y una cantidad máxima de 50 partes de monómeros (met)acrílicos, en 100 partes de látex de caucho natural en sólidos.

El documento US2004/014885 describe una composición de resina de cloruro de vinilo que tiene excelente resistencia a la intemperie y resistencia al impacto que comprende de desde 2 hasta 30 partes de un aditivo que consiste en un copolímero de injerto A), por 100 partes en peso de una resina de cloruro de vinilo. Dicho copolímero de injerto A) se obtiene mediante polimerización en emulsión, en presencia del 70 al 95% de un componente a1) de polímero de caucho acrílico reticulado, del 5 al 30% de un componente a2) de monómero acrílico para injertar en dicho polímero de caucho a1).

El documento CN1772831 describe una goma de huella dactilar sensible a la presión capaz de detectar un compuesto de aminoácidos con dicha goma de huella dactilar sensible a la presión que contiene látex de caucho natural modificado con injerto de ácido acrílico y ninhidrina o un derivado del mismo. También describe un método para preparar la goma de huella dactilar y el látex de caucho natural modificado con injerto de ácido acrílico.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior citados describe o sugiere una manera de modificar un PSA acrílico con una gran cantidad de polímero de caucho en dispersión acuosa mediante polimerización en emulsión, en particular con caucho natural del 5 al 45%, preferiblemente de desde el 10 hasta el 35% en total de polímeros, mediante el uso de un procedimiento específico de polimerización en emulsión, que pueda manipularse en una planta de producción industrial convencional, sin problemas de coagulación y estabilidad de almacenamiento para la dispersión acuosa híbrida obtenida.

Ninguno de los documentos citados sugiere o enseña cómo obtener un polímero de látex híbrido acrílico, con cauchos insaturados naturales o sintéticos, que posea las propiedades de PSA descritas anteriormente, producido mediante un procedimiento de polimerización en emulsión simple.

Una gran dificultad a superar con respecto a la técnica anterior conocida, cuando se usa un látex de polímero de caucho insaturado, en particular un látex de caucho natural (NR) en un procedimiento de polimerización por radicales, es que después del procedimiento de injerto entre monómeros acrílicos y el polímero de caucho insaturado, en particular NR, si el procedimiento no está bien definido y controlado, puede producirse fácilmente una reticulación/vulcanización que involucra a las insaturaciones del caucho insaturado, lo que conduce a una dispersión inestable de partículas poliméricas con aglomerados y floculación y, sobre todo, quitando todo el adhesivo propiedades procedentes de los monómeros acrílicos b1) mediante dicha reticulación. La presente invención, que incluye su dispersión específica y procedimiento de preparación, permite prevenir y limitar un resultado tan desagradable. El análisis de espectros IR y las propiedades de aplicación confirman la ausencia de reticulación entre cadenas de polímeros de caucho.

El objetivo de la presente invención es obtener una composición de PSA con resistencia cohesiva mejorada, adhesión en sustratos de baja tensión superficial, por ejemplo, para etiquetar en polipropileno (PP) y, sobre todo, tener la misma característica de tacto suave para dicho PSA, tal como se obtiene con un PSA convencional basado exclusivamente en caucho natural normal.

De hecho, un experto en la técnica ya sabe que las emulsiones poliméricas de caucho (dispersiones) y, en particular, el caucho natural (látex natural) tienen una estabilidad muy baja y se coagula fácilmente, produciendo de esta manera grandes cantidades de coágulo seco en una polimerización en emulsión normal. Incluso las dispersiones poliméricas híbridas derivadas podrían verse afectadas habitualmente por una vida útil muy corta, que impide o limita su explotación para uso comercial.

Además, durante un procedimiento de polimerización por radicales, el polímero de caucho, en particular caucho natural debido a la presencia de múltiples insaturaciones por cadena polimérica de caucho, puede estar fuertemente reticulado por los radicales libres, lo que aumenta mucho su rigidez, haciendo imposible su uso como adhesivo.

El primer tema de la presente invención es una dispersión polimérica acuosa que comprende una mezcla de a) una dispersión acuosa que comprende partículas poliméricas de caucho injertadas, de polímero de caucho seleccionado de caucho natural o sintético, seleccionándose dicho caucho sintético de poliisopreno, polibutadieno o sus copolímeros isopreno-butadieno o de otros copolímeros de isopreno o de butadieno y b) una dispersión acuosa de partículas poliméricas de un segundo polímero que comprende unidades monoméricas de una composición monomérica b) que comprende b1) un (met)acrilato de alcohol lineal o ramificado de C₄ a C₁₀ o una mezcla de, que tiene Tg_{b1} inferior a -30°C y opcionalmente b2) al menos un comonómero que tiene Tg_{b2} superior a -30°C, estando injertadas dichas

partículas poliméricas de caucho injertadas en una dispersión acuosa por una parte de dicha composición monomérica b) y variando dicha parte injertada de composición monomérica b) sobre dicho polímero de caucho a), de desde el 25 hasta el 50 % p/p del peso total de dicha composición monomérica b) involucrada tanto en el polímero injertado a) como en el polímero b) y representando la proporción en peso de dicho polímero de caucho a), sin monómeros injertados, con respecto al peso global de a) + b), que representa de desde el 10 hasta el 35%.

El segundo tema cubierto por la presente invención se refiere a un procedimiento específico para preparar dicha dispersión acuosa que comprende a) y b) tal como se definió anteriormente.

También es parte de la presente invención, una composición que comprende dicha dispersión acuosa, en particular una composición adhesiva y más particularmente una composición adhesiva de PSA.

La presente invención también cubre el uso de la dispersión acuosa según la presente invención, en composiciones adhesivas y en particular en composiciones adhesivas de PSA.

Finalmente es parte de la presente invención, el producto final resultante del uso de una dispersión acuosa según la presente invención, que es un adhesivo, en particular un adhesivo PSA.

Entonces, el primer tema de la presente invención es una dispersión polimérica acuosa que comprende una mezcla de:

a) una dispersión polimérica acuosa que comprende partículas poliméricas de caucho injertadas de polímero de caucho que se selecciona de caucho natural o sintético, seleccionándose dicho caucho sintético de poliisopreno, polibutadieno o sus copolímeros isopreno-butadieno o de otros copolímeros de isopreno o de butadieno, preferiblemente de caucho natural,

b) una dispersión polimérica acuosa con partículas poliméricas de un segundo polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de una composición monomérica b) que comprende:

b1) un (met)acrilato de un alcohol lineal o ramificado de C₄ a C₁₀ o una mezcla de tales (met)acrilatos, teniendo dicho (met)acrilato T_g_{b1} inferior a -30°C, preferiblemente inferior a -40°C y

b2) opcionalmente, al menos un comonomero que tiene T_g_{b2} superior a -30°C, preferiblemente de T_g_{b2} superior a -10°C

estando injertadas dichas partículas poliméricas de caucho injertadas en una dispersión acuosa por una parte de dicha composición monomérica b) tal como se definió anteriormente y en particular representando dicha parte injertada de composición monomérica b) en dicho polímero de caucho a), de desde el 25 hasta el 50% p/p del peso total de dicha composición monomérica b) involucrada tanto en el polímero de caucho injertado a) como en el polímero b) y representando la proporción en peso de dicho polímero de caucho a), sin monómeros injertados, con respecto al peso global de a) + b), de desde el 10 hasta el 35%.

Un monómero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) dada significa que su homopolímero tiene dicha T_g. Las T_g de todos los polímeros, según la presente invención, se determinan mediante DSC con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. La T_g corresponde a la temperatura del punto medio de la curva DSC, en el tercer paso a la misma velocidad de calentamiento.

El mencionado polímero de caucho usado en a) es un caucho insaturado y puede ser caucho natural o sintético, en forma de dispersión acuosa (látex). El caucho natural es el más preferido según la presente invención. El caucho natural puede ser caucho natural centrifugado, bajo y alto en amoníaco, que contenga o no óxido de zinc.

El caucho sintético puede ser poliisopreno, polibutadieno o copolímeros de isopreno o de butadieno en forma de látex, en particular para copolímeros, puede ser látex de estireno-butadieno (SBR).

Según una opción preferida particular de dicha dispersión según la presente invención tal como se definió anteriormente, dicho polímero de caucho a) es caucho natural. En consecuencia, dichas partículas poliméricas de caucho injertadas son preferiblemente partículas de caucho natural injertadas en dispersión acuosa a).

Sin embargo, es posible que dicho polímero de caucho a) sea caucho sintético y se seleccione de: poliisopreno, polibutadieno o sus copolímeros isopreno-butadieno o de otros copolímeros de isopreno o de butadieno. En particular, se conocen bien dispersiones acuosas (también llamadas látex) de copolímeros de butadieno tales como estireno-butadieno como látex SBR. Se pueden considerar látex equivalentes para copolímeros de isopreno.

La proporción en peso o el contenido en peso de dicho polímero de caucho a), sin monómeros injertados, con respecto al peso global de polímeros a) + b), representa de desde el 10 hasta el 35%. En esta consideración, el peso de los monómeros injertados b) no se tiene en cuenta en el peso del polímero a). De hecho, este parámetro en combinación con la proporción de b) injertado en el polímero a) permite definir la relación en peso inicial de polímero de caucho con respecto a composición monomérica b) y la relación en peso de polímero injertado a) con respecto a polímero b). El

polímero b) aquí se considera que es la parte complementaria de la composición monomérica b) injertada en el polímero a).

La proporción en peso de polímero de caucho injertado a), que comprende la parte injertada de b) monómeros con respecto al total de polímeros a) + b) en dicha dispersión acuosa de la presente invención puede variar de desde el 0,1 hasta el 10%, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 4%.

Pueden seleccionarse monómeros adecuados según la definición de b1) de: (met)acrilato de butilo, en particular (met)acrilato de n-butilo, más particularmente acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de nonilo o (met)acrilato de decilo o una mezcla de al menos dos o de al menos tres de dichos monómeros b1) tal como se definió anteriormente, preferiblemente de acrilato de butilo, en particular acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-octilo o acrilato de isooctilo, (met)acrilato de nonilo o (met)acrilato de decilo, más preferiblemente acrilato de 2-etilhexilo.

Según una realización particular de la presente invención, b) comprende unidades monoméricas derivadas de un comonomero b2) que pueden seleccionarse de: monómeros etilénicamente insaturados funcionales y/o no funcionales, en particular seleccionándose dichos monómeros funcionales de monómeros que tienen al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H), hidroxilo (-OH), acetoacetoxilo, amino o nitrilo (-CN), preferiblemente grupos carboxílicos o hidroxilo y seleccionándose dichos monómeros no funcionales de ésteres C₁ a C₆ de ácido (met)acrílico, monómeros vinilaromáticos, particularmente estireno y ésteres de alcohol vinílico con C₂ a C₁₈, preferiblemente ácidos carboxílicos C₂ a C₁₄.

El/los monómero(s) etilénicamente insaturado(s) de la composición b) tal como se definió anteriormente puede(n) añadirse como un tipo único de monómero o como mezcla. Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados adecuados b2) tal como se definieron anteriormente para la composición monomérica b) pueden incluir, pero no se limitan a, monómeros estirénicos tales como, por ejemplo, estireno, alfa-metil estireno, vinil naftalenos, vinil toluenos, clorometil estireno, acetato de vinilo ésteres vinílicos de ácidos versticos, monómeros (met)acrílicos seleccionados de acrilato de metilo, ácido acrílico y metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de laurilo, acrilato de laurilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de alilo, metacrilato de vinilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, acrilato de acetoacetopropilo, metacrilato de hidroxibutenilo, monómeros alílicos de éster alílico o dialílico de ácido maleico, poli(alil glicidil éter), crotonatos de alquilo, acetato de vinilo, maleato de di-n-butilo, maleato de di-octilo, acrilonitrilo, diacetonaacrilamida, acrilamida, metacrilamida, N-metilol(met)acrilamida, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo, monómeros que contienen nitrógeno, incluyendo metacrilato de t-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de 2-t-butilaminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N-(2-metacrililoxi-etil)etilenurea y metacrilamidoetiletilenurea. Se prefieren metacrilato de metilo y ácido (met)acrílico.

El contenido en peso de b2) en dicha composición monomérica b) o en el polímero b) puede variar de desde el 0 hasta el 30% y preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30%, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 20%.

Según una preferencia más particular, dicha composición monomérica b) consiste en acrilato de 2-etilhexilo y el polímero b) es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo.

Según una opción alternativa, dicha composición monomérica b) puede comprender acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) y un comonomero b2) seleccionado de al menos un monómero funcional o no funcional tal como se definió anteriormente, preferiblemente al menos un monómero funcional que tiene al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H) o hidroxilo (-OH), con un contenido en peso de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con respecto a dicha composición monomérica b) que varía de desde el 70 hasta el 99,9%, preferiblemente desde el 80 hasta el 98,5% de dicha composición monomérica b) y el polímero b) es un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con un comonomero b2) seleccionado de: al menos un monómero funcional o no funcional tal como se definió anteriormente, preferiblemente al menos un monómero funcional que tiene al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H) o hidroxilo (-OH), con un contenido en peso de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con respecto a dicho polímero b) que varía de desde el 70 hasta el 99,9%, preferiblemente desde el 80 hasta el 98,5%. Según una opción particular de la presente invención, dicho comonomero b2) está presente en dicha composición monomérica b) y es un monómero funcional seleccionado de un monómero que tiene al menos un grupo carboxilo y/o un monómero que tiene al menos un grupo hidroxilo.

Para superar todos los problemas previamente enunciados, vinculados con la muy baja estabilidad del caucho natural, pero también para algunos cauchos sintéticos, se propone un procedimiento de polimerización en emulsión específico para preparar dicha dispersión acuosa según la presente invención.

Esto conduce al segundo tema de la presente invención que se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión polimérica acuosa tal como se definió anteriormente, procedimiento que comprende las siguientes etapas sucesivas:

i) preparación de una dispersión acuosa de un polímero b) mediante polimerización en emulsión con alimentación en continuo a velocidad constante en un reactor de una emulsión previa de monómeros b) que comprende b1) y opcionalmente b2), tal como se definió anteriormente según la presente invención,

5 ii) antes de la etapa iii) tal como se define a continuación y durante dicha alimentación en continuo de dicha emulsión previa, ajuste del pH del reactor a un valor superior a 7, preferiblemente superior a 8, mediante la alimentación a una velocidad de alimentación constante de una disolución acuosa de un agente básico, opcionalmente continuando dicha alimentación hasta el final de la siguiente etapa iii) o mediante la adición de una inyección, de una disolución acuosa de dicho agente básico y

10 iii) cuando la cantidad en el reactor de dicha emulsión previa alimentada de manera continua de monómeros b) representa un valor prefijado que es de desde el 50 hasta el 85%, preferiblemente desde el 50 hasta el 75% p/p de dicha emulsión previa, entonces iniciar una adición progresiva a velocidad de alimentación constante de una dispersión acuosa de polímero de caucho a) tal como se definió anteriormente según la presente invención, con mantenimiento de dicha alimentación en continuo a velocidad constante de la emulsión previa restante de monómeros b), con una modificación química resultante de dicho polímero de caucho a) mediante la reacción de injerto de dichos monómeros b) en él, llevándose a cabo dicha polimerización en emulsión y reacciones de injerto en presencia de un iniciador que no genera productos de descomposición ácidos.

Un método alternativo de preparación de la dispersión polimérica híbrida acuosa según la presente invención puede ser i) preparación por separado de una dispersión polimérica tal como se define para b) sobre la base de la composición monomérica b) que comprende b1) y opcionalmente b2) tal como se definió anteriormente:

20 ii) preparación por separado de una dispersión a) de polímero de caucho injertado tal como se definió anteriormente

25 iii) mezclado de la dispersión de la etapa i) con la dispersión de la etapa ii) en las proporciones para que el contenido en peso del polímero de caucho a) sin el peso de monómeros injertados oscile entre el 10 y el 35% con respecto al peso polimérico total de a) + b).

Más particularmente, dicho sistema iniciador se selecciona de sistemas iniciadores redox, en particular compuestos de un peróxido orgánico que incluye hidroperóxidos, en particular hidroperóxido y un agente reductor que actúa como activador de descomposición de dichos iniciadores de peróxido o azo.

30 Los iniciadores azo se descomponen térmicamente sin la necesidad de un agente reductor; los peróxidos y particularmente los hidroperóxidos combinados con un agente reductor permiten la descomposición de dicho peróxido o hidroperóxido a bajas temperaturas, evitando así la generación de subproductos de degradación ácidos obtenidos a descomposiciones a temperaturas más altas sin un agente reductor.

35 Los iniciadores adecuados, según el procedimiento de la presente invención, evitan la generación de sustancias ácidas, durante su descomposición. Pueden seleccionarse peróxidos o hidroperóxidos orgánicos adecuados para su uso con un agente reductor en el sistema iniciador del procedimiento tal como se definió anteriormente de: peróxido de benzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de hidrógeno.

40 Se usan preferiblemente parejas de iniciadores redox entre los iniciadores de peróxidos o hidroperóxidos orgánicos previamente citados combinados con agentes reductores, más preferiblemente se usan parejas compuestas por peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de terc-butilo con derivados de ácido sulfínico como agente reductor, como Bruggolite® FF6. Estos sistemas iniciadores son ventajosos porque permiten la iniciación a baja temperatura y limitan el riesgo de dañar el polímero de caucho, en particular el caucho natural.

Pueden ser azo-iniciadores adecuados, por ejemplo, azobisisobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (AMBN).

45 Todos los iniciadores, parejas de iniciadores que durante la descomposición forman sustancias ácidas, como las sales de persulfato, deben evitarse de manera rigurosa.

Preferiblemente, la cantidad de iniciadores usados en la presente invención es del 0,05 - 2%, más preferiblemente del 0,1 - 0,6% en peso de los monómeros totales.

50 Las temperaturas del procedimiento de polimerización en emulsión de la presente invención, en particular durante las 3 etapas i), ii) y iii) tal como se definieron anteriormente, son de desde 40 hasta 80°C, más preferiblemente desde 40 hasta 60°C, esto con el fin de realizar la polimerización en emulsión a temperaturas más bajas y de reducir la reacción de reticulación de dicho polímero de caucho insaturado, en particular la reacción de reticulación del caucho natural.

Según este procedimiento, el látex de caucho natural o sintético se alimenta al reactor según la etapa iii), a velocidad constante, durante la alimentación de la emulsión previa de monómeros tal como se define según la composición monomérica b) desde el inicio o preferiblemente después de haber alimentado y polimerizado al menos la mitad de la

cantidad total de monómeros. Más particularmente, se alimenta de desde el 50 hasta el 75% p/p de la composición monomérica b) como emulsión previa y se polimeriza antes de añadir dicho látex de caucho en la etapa iii). Este procedimiento se realiza con el objetivo de reducir y controlar la cantidad de reticulación del caucho natural o sintético, provocada por la reacción directa de los iniciadores sobre ellos (en la insaturación del polímero de caucho), pero en cambio dejando que los monómeros reaccionen con el látex de caucho natural o sintético.

Antes de comenzar la alimentación del caucho natural o sintético en la etapa iii), se alimenta a velocidad constante al reactor una disolución de un agente básico, en particular un agente alcalino, durante la etapa ii), para ajustar el valor de pH de al menos 7,0, preferiblemente de al menos 8,0 y finalmente el agente básico se alimenta de manera continua al reactor, incluso durante la alimentación del látex de caucho natural o sintético y hasta el final de la etapa iii).

Puede usarse un tensioactivo convencional o una combinación de tensioactivos como estabilizador en la polimerización en emulsión de la invención. Generalmente, el tensioactivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos no iónicos. Los ejemplos de tensioactivos preferidos incluyen, pero no se limitan a, sales alcalinas o de amonio de alquilsulfato, alquilarilsulfato, alquilétersulfato, ácido alquilsulfónico, ácido graso que puede ser un ácido graso etoxilado, sulfosuccinatos de alcoholes etoxilados C₁₀-C₁₈ y derivados o cualquier combinación de los mismos. Una lista de tensioactivos adecuados está disponible en el libro "Surfactants and Polymers in Aqueous solutions" (Holmberg *et al.*, 2002, John Wiley & Sons) También pueden usarse tensioactivos polimerizables, por ejemplo, Hitenol[®] BC-10, Hitenol[®] HS 20 y Hitenol[®] HS 10, disponibles de Asahy Denka.

En general, la porción de caucho del polímero de látex híbrido representa de desde el 10 hasta el 35% en peso de los sólidos totales del látex a) + b). Como complemento hasta el 100%, la porción de polímero generada por el peso total de composición monomérica b) en dicho látex híbrido representa de desde el 65 hasta el 90% en peso de los sólidos totales del látex a) + b).

Un tercer tema de la presente invención se refiere a una composición de aplicación (formulación) que comprende al menos una dispersión polimérica acuosa tal como se definió anteriormente según la presente invención. Esta composición es en particular una composición adhesiva que comprende al menos una dispersión acuosa tal como se definió anteriormente o tal como se obtiene mediante un procedimiento tal como se definió anteriormente según la presente invención. Más particularmente, es una composición de adhesivo sensible a la presión (PSA).

Según una opción particular, dicha composición adhesiva es una composición de dos componentes, definiéndose dicha dispersión acuosa con dicha composición monomérica b) que comprende un comonomero b2) que tiene grupos funcionales hidroxilo o carboxilo y comprendiendo además dicha composición un agente de reticulación seleccionado de poliisocianatos para un comonomero b2) que tiene grupos hidroxilo o de poliaziridinas para un comonomero b2) que tiene un grupo carboxilo.

Otro tema de la presente invención se refiere al uso de una dispersión acuosa tal como se definió anteriormente según la presente invención o tal como se obtiene mediante un procedimiento tal como se definió anteriormente según la presente invención, en composiciones adhesivas, en particular para adhesivos sensibles a la presión (PSA). En particular, este uso es para adhesivos sensibles a la presión (PSA) para etiquetado, envasado, montaje, construcción y aplicaciones médicas y más preferiblemente dicho adhesivo se aplica en forma de una cinta adhesiva, una película plástica adhesiva, una etiqueta adhesiva, un pulverizador adhesivo o cualquier otro recubrimiento adhesivo (en particular aplicado con un recubridor). Más particularmente, según el uso de la dispersión acuosa según la presente invención, dicho adhesivo se aplica en un sustrato seleccionado de: papel, cartón, madera que incluye madera contrachapada y aglomerado, metal, en particular aluminio, vidrio, plástico que incluye película plástica, material compuesto, textil, fibra, tela tejida y no tejida.

Según un uso particular de la dispersión acuosa de la presente invención, dicho uso se refiere al uso de una dispersión acuosa tal como se definió anteriormente, en una composición adhesiva reticulable de dos componentes con presencia de dicho monómero b2) en dicha composición monomérica b) y teniendo b2) grupos funcionales hidroxilo o carboxilo, más particularmente siendo dicho uso para adhesivos de PSA removibles y reposicionables.

Finalmente, la invención cubre como producto final un adhesivo, en particular un adhesivo sensible a la presión, más particularmente un adhesivo sensible a la presión en forma de una cinta o de una película plástica adhesiva o de una etiqueta, pegatina, calcomanías o banda de papel o de plástico o en forma de pulverizador adhesivo o en forma de cartucho adhesivo, adhesivo que resulta del uso de al menos una dispersión acuosa tal como se definió anteriormente según la presente invención o como se obtiene mediante un procedimiento tal como se definió anteriormente según la presente invención o tal como se obtiene del uso de al menos una composición adhesiva tal como se definió anteriormente y según la presente invención. Más particularmente, dicho adhesivo se aplica sobre un sustrato seleccionado de: papel, cartón, madera que incluye madera contrachapada y aglomerado, metal, en particular aluminio, vidrio, plástico que incluye película plástica, material compuesto, textil, fibra, tela tejida y no tejida.

Esta composición adhesiva proporciona un PSA con buena adherencia a superficies polares y no polares, al tiempo que mantiene la característica de tacto suave típica de los adhesivos a base de caucho natural y su Tg típica inferior

a -60°C. Los adhesivos sensibles a la presión formados con la composición de dispersión polimérica acuosa de la presente invención muestran una característica adicional de tener una alta resistencia cohesiva, evitando cualquier transferencia de trazas residuales del adhesivo sobre los sustratos donde se aplican los adhesivos, bandas o etiquetas producidas por el PSA de la presente invención.

- 5 La composición de dispersión polimérica acuosa de la presente invención puede aplicarse directamente como tal sobre los sustratos objetivo o como una composición reticulable 2k de dos componentes que comprende un agente de reticulación tal como un poliisocianato u óxido de zinc cuando la composición monomérica b) comprende un monómero funcional b2) tal como se definió anteriormente, que tiene grupos hidroxilo o poliaziridinas y óxido de zinc si b2) tiene grupos carboxilo.
- 10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la presente invención y sus prestaciones, y no deben considerarse de ninguna manera como limitantes de la cobertura de dicha invención, solo definida por las reivindicaciones a continuación.

Parte experimental

EJEMPLO 1 (comparativo)

- 15 Producción de una dispersión polimérica acuosa, sin látex de caucho (0% de caucho).

Se añaden 866 g de agua desionizada a un reactor de vidrio equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de temperatura y entradas para nitrógeno, las disoluciones de iniciador y la alimentación de emulsión previa, respectivamente. Se prepara una emulsión previa de monómero compuesta de 981 g de agua desionizada, 47 g de Rhodocal® DSB, 35 g de Disponil® FES 993, 32,6 g de acetato de sodio trihidratado, 3887 g de acrilato de 2-etilhexilo, 168 g de metacrilato de metilo, 63 g de ácido acrílico y 139 g de acrilato de hidroxietilo en otro recipiente equipado con un agitador (emulsionante previo). Cuando el contenido del reactor ha alcanzado una temperatura de 50°C, se añaden al reactor 8 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 13%, 19 mg de sulfato ferroso disuelto en 2 g de agua desionizada y 23,6 g de disolución de Bruggolite® FF6 al 6%. Aproximadamente un minuto después de la adición de los iniciadores, se alimenta al reactor la porción de la emulsión previa de monómero y 101 g de hidroperóxido de terc-butilo y 206 g de una disolución al 6% de Bruggolite® FF6 en agua desionizada a una velocidad de alimentación constante, a lo largo de un período de 4 horas, teniendo cuidado de mantener el contenido del reactor a una temperatura de 60°C durante toda la introducción. Después de 105 minutos desde el comienzo de la alimentación de emulsión previa de monómero, a lo largo de un período de 45 minutos, se alimentan al reactor 226 g de disolución de hidróxido de sodio al 10%. Luego, el medio de reacción se mantiene a 60°C durante 15 minutos adicionales y se alimenta por separado al reactor 69 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 13% y 183 g de una disolución de Bruggolite® FF6 al 6% a 60°C a lo largo de un período de 100 minutos a velocidad constante. Media hora después del final de la adición anterior, el producto obtenido se enfría hasta 35°C. Al final, la mezcla se filtra a través de un tamiz de malla 36. El pH se ajusta con amoníaco entre 9,0 y 9,5. La dispersión obtenida tiene un pH de 9,4, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 450 mPa.s, un residuo seco (contenido de sólidos) del 59,1% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 580 ppm.

EJEMPLO 2 (comparativo con la mezcla física con el 20,6% de caucho natural)

A 160 g de dispersión polimérica del ejemplo 1, se añaden 40 g de un látex de caucho natural (Thay de bajo grado de amoníaco) con el 61,5% de sólidos, viscosidad de 80 mPa.s a 20 rpm y pH = 9,9.

- 40 La mezcla aquí obtenida tiene un pH de 9,5, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 3800 mPa.s, un residuo seco del 60,1% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 440 ppm.

EJEMPLO 3 (mezcla física comparativa con el 30,8% de caucho natural)

- 45 A 140 g de dispersión polimérica del ejemplo 1, se añaden 60 g de un látex de caucho natural, a pH 9,9 y el 61,6% de sólidos. La mezcla aquí obtenida tiene un pH de 9,7, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 3300 mPa.s, un residuo seco del 60,1% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de 481 ppm.

EJEMPLO 4 (mezcla física comparativa con el 50% de caucho natural)

A 100 g de dispersión polimérica del ejemplo 1, se añaden 100 g de un látex de caucho natural, a pH 9,9 y el 61,6% de sólidos.

- 50 La mezcla aquí obtenida tiene un pH de 9,8, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 1780 mPa.s, un residuo seco del 60,6% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 835 ppm.

EJEMPLO 5 (Invención con polímero híbrido con el 20% de caucho natural en sólidos)

Se añaden 866 g de agua desionizada a un reactor de vidrio equipado con un condensador, un agitador, un sistema de control de temperatura y entradas para nitrógeno, las disoluciones iniciadoras y la alimentación de emulsión previa, respectivamente. Se prepara una emulsión previa de monómero compuesta por 981 g de agua desionizada, 47 g de Rhodocal® DSB, 35 g de Disponil® FES 993, 32,6 g de acetato de sodio trihidratado, 3887 g de acrilato de 2-etilhexilo, 168 g de metacrilato de metilo, 63 g de ácido acrílico y 139 g de acrilato de hidroxietilo en otro recipiente equipado con un agitador (emulsionante previo). Cuando el contenido del reactor ha alcanzado una temperatura de 50°C, se añaden al reactor 8 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 13%, 19 mg de sulfato ferroso disuelto en 2 g de agua desionizada y 23,6 g de disolución de Bruggolite® FF6 al 6%. Aproximadamente un minuto después de haber añadido los iniciadores, se alimenta al reactor la porción de la emulsión previa de monómero y 101 g de hidroperóxido de terc-butilo y 206 g de una disolución al 6% de Bruggolite® FF6 en agua desionizada a una velocidad de alimentación constante, a lo largo de un período de 4 horas, teniendo cuidado de mantener el contenido del reactor a una temperatura de 60°C durante toda la introducción.

Después de 105 minutos desde el comienzo de la alimentación de emulsión previa de monómero, a lo largo de un período de 45 minutos, se alimentan al reactor 226 g de disolución de hidróxido de sodio al 10%. Cuando finaliza la alimentación del hidróxido de sodio, se alimentan 1750 g de látex de caucho natural a velocidad constante a lo largo de un período de 90 minutos. Después de 240 minutos desde el inicio de la alimentación de la emulsión previa de monómero, todas las alimentaciones terminan, entonces la masa de reacción se mantiene a 60°C durante 15 minutos más y se alimentan por separado al reactor 69 g de disolución de hidroperóxido de terc-butilo al 13% y 183 g de una disolución de Bruggolite® FF6 al 6% a 60°C a lo largo de un período de 100 minutos a velocidad constante. Media hora después del final de la adición anterior, el producto obtenido se enfría hasta 35°C. Al final, la mezcla se filtra a través de un tamiz de malla 36. La dispersión obtenida tiene un pH de 8,7, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 392 mPa.s, un residuo seco del 59,6% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 190 ppm.

EJEMPLO 6 (Invención, polímero híbrido con el 20% de caucho natural en sólidos, pero con diferente relación de injerto)

Se procede como en el ejemplo 5 descrito anteriormente, con las mismas cantidades de reactivos y la duración global de la alimentación de la emulsión previa de monómero a una velocidad constante a lo largo de 240 minutos, pero la alimentación de la disolución de NaOH comienza después de 150 minutos a partir del comienzo, con una velocidad constante y una duración de 45 minutos, luego comienza la alimentación de la misma cantidad de caucho natural del ejemplo 5 al reactor, a velocidad constante, a lo largo de los últimos 45 minutos de la alimentación de emulsión previa de monómero. La dispersión obtenida tiene un pH de 9,3, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 600 mPa.s, un residuo seco del 58,1% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 250 ppm.

EJEMPLO 7 (invención, polímero híbrido con el 30% de caucho natural en sólidos)

Se procede como en el ejemplo 5 descrito anteriormente, pero se alimentan 2990 g de caucho natural en lugar de los 1750 g del ejemplo 5. La dispersión obtenida tiene un pH de 9,8, una viscosidad (Brookfield RVT a 20 rpm y a 23°C) de 120 mPa.s, un residuo seco del 56,6% en peso (1 h a 105°C) y un contenido de precoagulado en un tamiz de malla 275 de aproximadamente 300 ppm. La dispersión polimérica de todos los ejemplos se caracterizó adicionalmente por su tamaño de partícula usando una reja de dispersión de luz dinámica N4 plus. A partir del látex de los ejemplos anteriores, se fundieron películas poliméricas y se determinaron en ellas sus temperaturas de transición vítrea (Tg) por DSC con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. La Tg corresponde a la temperatura del punto medio de la curva DSC, en el tercer paso (a la misma velocidad de calentamiento).

En la tabla 1a se presenta el resumen de las características de las dispersiones poliméricas de los ejemplos.

Tabla 1a : características de las dispersiones poliméricas de los ejemplos

Ejemplo	% de NR	pH	Viscosidad Brookfield a 20 rpm (mPa.s)	Sólidos (%)	Coágulo seco malla de 275 (ppm)	Tg (°C)	tamaño de partícula (nm)
Caucho natural		9,9	< 200	61,9	150	-62	157 ± 25 (16%)
							568 ± 108 (84%)
Ej. 1 (comparativo)	0	9,4	450	59,1	300	-54	422 ± 190
	20	9,5	3800	60,1	440	-53/-62	257 ± 21 (28%)

Ej. 2 (comparativo)							589 ± 43 (72%)
Ej. 3 (comparativo)	30	9,7	3300	60,1	481	-53/-62	359 ± 44
Ej. 4 (comparativo)	50	9,8	1780	60,6	835	-51/-62	457 ± 105
Ej. 5 (invención)	20	8,7	392	59,6	190	-58	381 ± 62
Ej. 6 (invención)	20	9,3	600	58,1	250	-53/-62	374 ± 62
Ej. 7 (invención)	30	9,8	120	56,6	300	-60	530 ± 129

Como se puede observar en la tabla 1a, todos los ejemplos de la presente invención muestran viscosidades significativamente más bajas con el mismo contenido de sólidos (y el mismo contenido de caucho) que los ejemplos comparativos producidos al mezclar el caucho natural con la dispersión acrílica.

5 Además, el ejemplo 5 muestra una cantidad de coágulo seco menor que cualquier ejemplo comparativo, lo que significa que el caucho natural en el procedimiento de la presente invención no produce ninguna cantidad de coágulo seco.

10 Como se observa a partir de la Tg de las películas poliméricas, todos los polímeros de ejemplos comparativos producidos mezclando el caucho natural con la dispersión acrílica del ejemplo 1 muestran una doble Tg correspondiente a los dos componentes mezclados, lo que significa que hay 2 fases separadas en la película polimérica. Esta observación es contraria a la de las Tg de polímeros de los ejemplos de la presente invención (5, 7), que muestran una Tg única, lo que significa una fuerte interdifusión entre las dos fases poliméricas diferentes que se vuelven así compatibles.

15 Entre los ejemplos de la invención, solo en el ejemplo 6 cuando el NR se alimenta solo 45 minutos antes del final de la emulsión previa de monómero, es posible reconocer los dos Tg por separado, debido a una menor cantidad de injerto de NR. Estas Tg inferiores para los adhesivos producidos con las dispersiones a base de agua de la presente invención, contribuyen fuertemente a tener una sensación de tirón suave, cuando se despega la etiqueta del sustrato.

La tabla 1b a continuación muestra y demuestra que los látex de la presente invención son estables durante mucho tiempo incluso si su pH es inferior a 9.

Tabla 1b

Ejemplo	% de NR	pH	Viscosidad Brookfield a 20 rpm (mPa.s)	Sólidos (%)	Coágulo seco malla de 275 (ppm)	tamaño de partícula (nm)
Ej. 5 después de 30 días a 60°C	20	8,5	685	61,7	245	363 ± 68

EJEMPLO 8 : aplicación y caracterización de las dispersiones poliméricas de PSA de los ejemplos

20 Pelado a 180 grados

25 Se cortaron muestras del adhesivo o bien revestidas directamente en Mylar o laminadas en cintas de Mylar o PP del soporte antiadherente en tiras de prueba de 2,54 cm por aproximadamente 20 cm. Se enrollaron sobre paneles de prueba de acero inoxidable o polipropileno con un rodillo de acero revestido de goma de 2 kg que se movía hacia adelante y hacia atrás, diez veces, a una velocidad de aproximadamente 30 cm/min. Después de un tiempo de permanencia de 20 minutos o 24 horas, cada tira de prueba se despegó del panel de prueba en un medidor de tracción Instron a 180 grados con respecto al panel de prueba, es decir, se dobló sobre sí misma y paralela a la superficie del panel, a una velocidad de aproximadamente 30 cm/min. La fuerza para retirar la tira adhesiva del panel de prueba se midió en Newtons por metro (N/25 mm). Las pruebas se realizaron por triplicado.

Cizalladura

30 Las tiras de cintas producidas de la misma manera que para la prueba de pelado se adhirieron por su adhesivo a una placa SS utilizando un rodillo de acero revestido de goma de 2 kg con un extremo libre de la cinta que se extendía más allá de la placa y el área de contacto del adhesivo que era de 2,54 cm x 2,54 cm. Después la placa se colocó en

un ángulo de 2 grados desde la vertical y se suspendió una carga desde el extremo libre. Para la cizalladura RT, se utilizó una carga de 1,000 g. El tiempo necesario para dejar caer la carga es el tiempo de cizalladura.

Bucle

5 Se colocaron los extremos de las cintas producidas en los agarres del instrumento dinamómetro para formar un bucle, con el lado adhesivo hacia abajo. Las muestras se bajaron sobre un panel de acero inoxidable/pp a una velocidad de 300 mm/min y luego se elevaron a la misma velocidad que se midió la propiedad de pegajosidad mediante la lectura de la fuerza máxima para retirar la cinta del panel de ss/pp. Los valores presentados son un promedio de 5 medidas.

Suavidad

10 La suavidad de los adhesivos está pensada como la sensación de un pelado suave o un tirón suave, sin ruido y velocidad regular, cuando la etiqueta se despega del sustrato.

Esta es una característica típica de adhesivos de baja Tg como los producidos mediante el uso de caucho natural. El nivel de suavidad de los adhesivos se presenta con un número de desde 0 hasta 5, con 5 se tiene el mayor nivel de suavidad equivalente a los adhesivos a base de NR.

Bola rodante

15 Un dispositivo de bola rodante, como los descritos en la norma PSTC 6 (Método estándar), equipado con una bola de acero inoxidable estándar de 11 mm (7/16") de diámetro, se limpia en todas sus superficies con alcohol isopropílico o acetona. Luego, el aparato se coloca alineado en una tira de cinta producida de la misma manera que para la prueba de pelado, con los adhesivos hacia arriba, todos colocados en una superficie perfectamente horizontal. Por lo tanto, la bola se coloca en el lado superior del aparato el pasador de liberación, por lo tanto, se suelta la bola y se deja rodar hacia abajo hasta que se detenga en el adhesivo. Medir la distancia desde el punto donde la bola inicialmente entra en contacto con el adhesivo hasta donde la bola se detiene.

Entonces se presenta la distancia de parada promedio de 5 mediciones en mm.

Transferencia

25 La medida de la transferencia de trazas de adhesivos se realiza mediante la aplicación de cintas de PP, de 25 mm de ancho, producidas con los adhesivos de la presente invención en placas de acero inoxidable y puestas en un horno a 40°C durante 2 días, con 1 kg de peso sobre ellas. Después de este tiempo, en el horno, la etiqueta de los adhesivos se retira rápidamente de la placa de ss, si quedan restos de adhesivos en la placa de ss, tenemos una transferencia. La ausencia de transferencia de los adhesivos tiene una calificación de 5, en cambio, la transferencia completa de los adhesivos tiene una calificación de 0.

30 Las propiedades de aplicación de las cintas adhesivas, producidas con las dispersiones poliméricas a base de agua de los ejemplos, se presentan en la tabla 2 a continuación.

La Tabla 3 presenta los resultados obtenidos de las dispersiones de polímeros a base de agua de los ejemplos reticulados con 0,5% p/p de poliaziridina aplicada en cintas de PET.

Tabla 2 : Propiedades de aplicación de los adhesivos en cintas de PET

Ejemplo	% de NR	Pelado ss* 20'	Pelado ss* 24h	Bucle ss*	Cizalladura ss*	Bola rodante	Suavidad
		(N/25 mm)	(N/25 mm)	(N/25 mm)	(h)	(mm)	1-5
Ej. 1 (comparativo)	0	2,3	5,1	4,4	6	120	2
Ej. 2 (comparativo)	20	1,2	3,8	4,0	74	50	2
Ej. 4 (comparativo)	50	1,0	2,8	3,2	200	50	2
Ej. 5 (invención)	20	1,5	1,8	5,6	200	35	4

Ejemplo	% de NR	Pelado ss* 20'	Pelado ss* 24h	Bucle ss*	Cizalladura ss*	Bola rodante	Suavidad
		(N/25 mm)	(N/25 mm)	(N/25 mm)	(h)	(mm)	1-5
Ej. 6 (invención)	20	2,2	4,2	4,7	130	45	3
Ej. 7 (invención)	30	2,2	2,9	3,5	200	35	3

* ss: en acero inoxidable

Tabla 3 : Propiedades de aplicación de los adhesivos, obtenidos de la dispersión polimérica a base de agua reticulada con el 0,5% de poliaziridina y aplicada en cintas de PP, en lugar de una película de PET

Ejemplo	% NR	Pelado ss 20'	Pelado ss 24h	Bucle ss	Suavidad	Transferencia
		(N/25 mm)	(N/25 mm)	(N/25 mm)	1-5	1-5
Ej. 1 (comparativo)	0	2,1	2,8	2,9	1	1
Ej. 2 (comparativo)	20	1,8	2,2	3,2	2	2
Ej. 4 (comparativo)	50	0,9	1,5	3,0	3	3
Ej. 5 (invención)	20	0,8	1,5	3,0	5	5
Ej. 6 (invención)	20	1,2	2,2	3,2	3	5

5 Como se ve a partir de los resultados de la tabla 2, los adhesivos obtenidos con la mezcla del ejemplo comparativo 2 muestran una adhesión un poco más baja que la adhesión obtenida con la dispersión del ejemplo 6 (respectivamente 3,8 frente a 4,2) con polímero híbrido y alimentación de NR hacia el final de la alimentación, pero con una cizalladura y una suavidad mucho más bajas en rendimiento que las obtenidas con el ejemplo 6.

10 Al mezclar el caucho natural con la dispersión polimérica del ejemplo 1 para obtener un adhesivo con una cizalladura similar a la del ejemplo 6, se necesita aumentar el contenido de caucho natural hasta el 50% (ejemplo 4), si no se utiliza la tecnología (medios técnicos) de la presente invención produciendo el polímero híbrido de dicha dispersión acuosa de la presente invención. Según la solución ventajosa de la presente invención, solo se necesita alimentar el 20% de caucho natural (ejemplo 5) durante la última etapa de la polimerización en emulsión para obtener las mismas propiedades que una mezcla con NR al 50%. Además, todos los polímeros híbridos según la presente invención muestran (véase el ejemplo 5) un mayor grado de suavidad incluso si se usa una cantidad menor de NR. Los adhesivos de la presente invención cuando se reticulán con poliaziridina para obtener cinta removible en PET muestran un nivel mejorado de reticulación, atestiguado por una menor adhesión al pelado en comparación con los ejemplos 1, 2 y 4, pero manteniendo un mayor nivel de suavidad. Incluso la resistencia a la transferencia es mayor para los ejemplos inventivos 5 y 6 (véase la tabla 3, dispersiones poliméricas a base de agua reticuladas con el 0,5% de poliaziridina).

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa caracterizada por que comprende una mezcla de:
 - a) una dispersión polimérica acuosa que comprende partículas poliméricas de caucho injertadas de polímero de caucho que se selecciona de caucho natural o sintético, seleccionándose dicho caucho sintético de poliisopreno, polibutadieno o sus copolímeros isopreno-butadieno o de otros copolímeros de isopreno o de butadieno, preferiblemente de caucho natural,
 - b) una dispersión polimérica acuosa con partículas poliméricas de un segundo polímero que comprende unidades monoméricas derivadas de una composición monomérica b) que comprende:
 - b1) un (met)acrilato de un alcohol lineal o ramificado en C₄ a C₁₀ o una mezcla de tales (met)acrilatos, teniendo dicho (met)acrilato T_gb1 inferior a -30°C, preferiblemente inferior a -40°C y
 - b2) opcionalmente, al menos un comonomero que tiene T_gb2 superior a -30°C, preferiblemente de T_gb2 superior a -10°C

injetándose dichas partículas poliméricas de caucho injertadas en una dispersión acuosa por una parte de dicha composición monomérica b) según se definió anteriormente y representando dicha parte injertada de la composición monomérica b) en dicho polímero de caucho a) de desde el 25 hasta el 50% p/p del peso total de dicha composición monomérica b) involucrada tanto en el polímero injertado a) como en el polímero b),

y por que la proporción en peso de dicho polímero de caucho a), sin monómeros injertados, con respecto al peso global de a) + b), representa de desde el 10 hasta el 35%.
2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho polímero de caucho a) es caucho natural.
3. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que b1) se selecciona de: (met)acrilato de butilo, en particular (met)acrilato de n-butilo, más particularmente acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-octilo, (met)acrilato de isoocilo, (met)acrilato de nonilo o (met)acrilato de decilo o una mezcla de al menos dos o de al menos tres de dichos monómeros b1) según se definió anteriormente, preferiblemente de acrilato de butilo, en particular acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-octilo o acrilato de isoocilo, (met)acrilato de nonilo o (met)acrilato de decilo, más preferiblemente acrilato de 2-etilhexilo.
4. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho polímero b) comprende unidades monoméricas derivadas de un comonomero b2) seleccionado de: monómeros etilénicamente insaturados funcionales y/o no funcionales, en particular seleccionándose dichos monómeros funcionales de monómeros que tienen al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H), hidroxilo (-OH), acetoacetoxilo, amino o nitrilo (-CN), preferiblemente grupos carboxílicos o hidroxílicos y seleccionándose dichos monómeros no funcionales de ésteres C₁ a C₆ de ácido (met)acrílico, monómeros vinilaromáticos, particularmente estireno y ésteres de alcohol vinílico con C₂ a C₁₈, preferiblemente ácidos carboxílicos C₂ a C₁₄.
5. Dispersión según la reivindicación 4, caracterizada por que el contenido en peso de b2) en dicho polímero b) varía de desde el 0 hasta el 30% y preferiblemente desde el 0,1 hasta el 30%, más preferiblemente desde el 1,5 hasta el 20%.
6. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho polímero b) es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo.
7. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicha composición monomérica b) comprende acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) y un comonomero b2) seleccionado de al menos un monómero funcional o no funcional según se define en la reivindicación 4, preferiblemente al menos un monómero funcional que tiene al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H) o hidroxilo (-OH), con un contenido en peso de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con respecto a dicha composición monomérica b) que varía de desde el 70 hasta el 99,9%, preferiblemente desde el 80 hasta el 98,5% de dicha composición monomérica b) y dicho polímero b) es un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con un comonomero b2) seleccionado de: al menos un monómero funcional o no funcional según se define en la reivindicación 4, preferiblemente al menos un monómero funcional que tiene al menos un grupo funcional carboxilo (-CO₂H) o hidroxilo (-OH), con un contenido en peso de acrilato de 2-etilhexilo como monómero b1) con respecto a dicho polímero b) que varía desde el 70 hasta el 99,9%, preferiblemente desde el 80 hasta el 98,5%.
8. Dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho comonomero b2) está presente y es un monómero funcional seleccionado de un monómero que tiene al menos un grupo carboxilo y/o un monómero que tiene al menos un grupo hidroxilo.
9. Procedimiento de preparación de una dispersión polimérica acuosa según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- i) preparación de una dispersión acuosa de un polímero b) mediante polimerización en emulsión con alimentación en continuo a velocidad constante en un reactor de una emulsión previa de monómeros b) que comprende b1) y opcionalmente b2), según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 a 8,
- 5 ii) antes de la etapa iii) según se define a continuación y durante dicha alimentación en continuo de dicha emulsión previa, ajustar el pH del reactor a un valor superior a 7, preferiblemente superior a 8, mediante la alimentación a una velocidad de alimentación constante de una disolución acuosa de un agente básico, opcionalmente continuándose dicha alimentación hasta el final de la siguiente etapa iii) o mediante la adición de una inyección, de una disolución acuosa de dicho agente básico y
- 10 iii) cuando la cantidad en el reactor de dicha emulsión previa alimentada de manera continua de monómeros b) representa un valor prefijado que es de desde el 50 hasta el 85%, preferiblemente desde el 50 hasta el 75% p/p de dicha emulsión previa, entonces iniciar una adición progresiva a velocidad de alimentación constante de una dispersión acuosa de polímero de caucho a) como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 con mantenimiento de dicha alimentación en continuo a una velocidad constante de la emulsión previa restante de monómeros b), con una modificación química resultante de dicho polímero de caucho a) mediante la reacción de injerto de dichos monómeros b) sobre él,
- 15 llevándose a cabo dicha polimerización en emulsión y reacciones de injerto en presencia de un iniciador que no genera productos de descomposición ácidos.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizada por que dicho sistema iniciador se selecciona de sistemas iniciadores redox, en particular compuestos de un peróxido orgánico que incluye hidroperóxidos, en particular hidroperóxido y un agente reductor que actúa como activador de descomposición de dichos iniciadores de peróxido o azo.
- 20 11. Una composición adhesiva, caracterizada por que comprende al menos una dispersión acuosa definida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o según se obtiene mediante un procedimiento como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10.
- 25 12. Una composición adhesiva según la reivindicación 11, caracterizada por que es una composición de adhesivo sensible a la presión (PSA).
13. Una composición adhesiva según la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que es una composición de dos componentes con dicha dispersión acuosa definida según la reivindicación 8 y comprendiendo además dicha composición un agente de reticulación seleccionado de poliisocianatos para un comonomero b2) que tiene grupos hidroxilo o de poliaziridinas si el comonomero b2) tiene un grupo carboxilo.
- 30 14. Uso de una dispersión acuosa como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o como se obtiene mediante un procedimiento como se define según la reivindicación 9 o 10 en composiciones adhesivas, en particular para adhesivos sensibles a la presión (PSA).
15. Uso según la reivindicación 14, caracterizado por que es para adhesivos sensibles a la presión (PSA).
- 35 16. Uso según la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que se refiere a adhesivos sensibles a la presión (PSA) para aplicaciones de etiquetado, envasado, montaje, construcción y médicas.
17. Uso según la reivindicación 16, caracterizado por que dicho adhesivo se aplica en forma de una cinta adhesiva, una película plástica adhesiva, una etiqueta adhesiva, un pulverizador adhesivo o cualquier otro recubrimiento adhesivo (en particular aplicado con un recubridor).
- 40 18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que dicho adhesivo se aplica sobre un sustrato seleccionado de: papel, cartón, madera que incluye madera contrachapada y aglomerado, metal en particular aluminio, vidrio, plástico que incluye película plástica, material compuesto, textil, fibra, tela tejida y no tejida.
- 45 19. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado por que se refiere al uso de dispersión acuosa como se define según la reivindicación 8, en una composición adhesiva reticulable de dos componentes como se define en la reivindicación 13, en particular se usa para adhesivos PSA removibles y reposicionables.
- 50 20. Adhesivo, en particular adhesivo sensible a la presión, más particularmente un adhesivo sensible a la presión en forma de una cinta o de una película plástica adhesiva o de una etiqueta, pegatina, calcomanías o banda de papel o de plástico o en forma de un pulverizador adhesivo o en forma de cartucho adhesivo, caracterizado por que resulta del uso de al menos una dispersión acuosa como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o como se obtiene mediante un procedimiento como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 o del uso de al menos una composición adhesiva como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

21. Adhesivo según la reivindicación 20, caracterizado por que se aplica sobre un sustrato seleccionado de: papel, cartón, madera, que incluye madera contrachapada y aglomerado, metal en particular aluminio, vidrio, plástico que incluye película plástica, material compuesto, textil, fibra, tela tejida y no tejida.