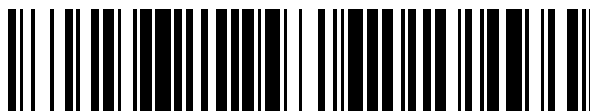


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 749**

51 Int. Cl.:

C08F 220/12 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2009** **E 09733230 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012** **EP 2274349**

54 Título: **Dispersiones acuosas de polímero para adhesivos**

30 Prioridad:

15.04.2008 EP 08154546

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

GERST, MATTHIAS;
AUCHTER, GERHARD;
FONSECA, GLEDISON y
BEYERS, CORNELIS PETRUS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 395 749 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).

DESCRIPCION

Dispersiones acuosas de polímero para adhesivos

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de polímero con un contenido en polímero de al menos un 55 % en peso, que son apropiados para adhesivos. La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de estas dispersiones acuosas de polímero, así como a la obtención de las dispersiones acuosas de polímero en adhesivos, o bien composiciones de adhesivo, especialmente en adhesivos para sustratos transparentes, por ejemplo etiquetas de material sintético.

Adhesivos (Pressure Sensitive Adhesives, PSA) a base de dispersiones acuosas de polímero, en especial a base de dispersiones de acrilato, encuentran un amplio empleo para la obtención de productos autoadhesivos, como láminas autoadhesivas, cintas adhesivas, etiquetas y similares. Adhesivos a base de dispersiones acuosas de polímero contienen como componente principal un polímero dispersado en fase acuosa con una temperatura de transición vítrea generalmente por debajo de -10°C , que forma en el secado de la dispersión una película adhesiva permanente, que se adhiere a las más diversas superficies ya bajo presión reducida a temperatura ambiente.

La calidad del adhesivo, o bien de la película adhesiva, depende decisivamente de las propiedades de la dispersión acuosa de polímero y del polímero contenido en la misma. Por una parte, la adhesión de la película de pegamento se deben situar en un nivel elevado para conseguir una buena adherencia con el sustrato a pegar. En especial, esto es frecuentemente problemático en sustratos apolares, como materiales sintéticos y láminas de material sintético. Simultáneamente, la resistencia interna (cohesión) de la película de adhesivo deberá ser suficientemente elevada para que en el corte no se produzca una formación de hebras o salida de bordes, que conduciría a una contaminación de las herramientas de corte, y a un pegado de las superficies de corte.

Además es deseable que las dispersiones de polímero presenten un contenido en polímero elevado para que se deba evaporar poca agua en la obtención de capas autoadhesivas y, por consiguiente, el revestimiento se pueda llevar a cabo de modo más eficiente y seguro. En especial en técnicas modernas de revestimiento, como en el "Curtain-Coating" sin contacto, son deseables contenidos en polímero de al menos un 55 % en peso. No obstante, con contenido en polímero creciente, las dispersiones de polímero acuosas, en especial aquellas de polímeros con una temperatura de transición vítrea reducida, tienden a la coagulación y a la formación de motas. Además, la viscosidad aumenta en gran medida con contenido en producto sólido creciente.

En adhesivos se plantea además el problema de que la estabilidad de la película adhesiva no es satisfactoria bajo acción de humedad. Además, en el caso de influencia de humedad se llega a una turbidez poco estética de la película adhesiva, que es indeseable por motivos estéticos, en especial en sustratos transparentes.

Dispersiones de polímeros acuosas apropiadas para adhesivos, con contenidos en polímero por encima de un 55 % en peso, son conocidas, a modo de ejemplo, por la WO 98/06763 A1, la WO 98/07767 A1 y la WO 00/68335 A1. Los adhesivos descritos en las mismas se distinguen por un elevado nivel de cohesión y adhesión. No obstante, las capas de pegamento, que se obtuvieron bajo empleo de tales dispersiones de polímero, tienden a la turbidez, o bien a eflorescencias en el caso de influencia de humedad, lo que es indeseable respecto a un empleo para etiquetas transparentes.

Por la EP 554832A1 son conocidas dispersiones de polímero acuosas para adhesivos, que contienen un polímero en emulsión con una sustancia tensioactiva iónica incorporada por polimerización, así como un polímero hidrófobo no polimerizable. La combinación de sustancia tensioactiva iónica, copolimerizable, y polímero hidrófobo, ocasiona una buena propiedad de adherencia sobre superficies apolares y una buena estabilidad a la humedad de la película adhesiva. No obstante, las sustancias tensioactivas copolimerizables son relativamente costosas. Además, la viscosidad de las dispersiones de polímero obtenidas es relativamente elevada.

La EP 845518 A1 describe dispersiones de polímero acuosas para adhesivos, que contienen (met)acrilatos de alquilo con 8 a 13 átomos de carbono y sustancias tensioactivas polimerizables. No obstante, las dispersiones de polímero descritas en la misma presentan contenidos en producto sólido relativamente reducidos, por debajo de un 50 % en peso, y por lo tanto son poco apropiados para procedimientos de revestimiento modernos.

Por la US 6 359 092 son conocidas dispersiones acuosas de polímero para adhesivos, donde las partículas de polímero emulsionantes iónicos polimerizables especiales, y presentan un tamaño de partícula de un máximo de 100 nm.

Por la WO 97/11996 A1 son conocidas dispersiones de polímero acuosas a base de ésteres de acrilato para adhesivos, que contienen un monómero parcialmente hidrosoluble incorporado por polimerización, y donde el tamaño medio de partícula no sobrepasa un valor de 150 nm. Si bien estas dispersiones de polímero se distinguen

por un comportamiento de eflorescencia mejorado, la viscosidad de las dispersiones de polímero obtenidas, en especial con contenidos en producto sólido elevados, es insatisfactoriamente elevada.

En resumen se puede determinar que por el estado de la técnica no se conocen dispersiones de polímero acuosas apropiadas para adhesivos, con contenido en producto sólido elevado y viscosidades defendibles, que muestren simultáneamente buenas propiedades de adherencia y una tendencia reducida a la eflorescencia.

Por consiguiente, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición dispersiones de polímero acuosas para adhesivos, que presenten por una parte un contenido en producto sólido elevado y una viscosidad aceptable, y que no presenten preferentemente más de 1500 mPa.s (viscosidad de Brookfield, determinada según DIN EN ISO 3219, 23°C, 100 sec⁻¹), y garanticen simultáneamente una tendencia reducida a la eflorescencia con buenas propiedades adhesivas en el caso de influencia de humedad. Además es deseable conseguir estas propiedades sin empleo de emulsionantes polimerizables costosos.

Sorprendentemente se descubrió que estos y otros problemas se solucionan mediante dispersiones de polímero acuosas a base de monómeros con insaturación etilénica con un contenido en polímero de al menos un 55 % en peso, y una temperatura de transición vítrea del polímero contenido en las mismas no superior a -10°C, si las partículas de polímero dispersadas presentan una distribución de tamaños de partícula polimodal, donde al menos un 70 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, en especial al menos un 80 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 85, o al menos un 90 % en peso de partículas de polímero, presentan un diámetro de partícula por debajo de 350 nm, en especial por debajo de 340 nm, especialmente por debajo de 330 nm.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a dispersiones de polímero acuosas con un contenido en polímero de al menos un 55 % en peso, en especial al menos un 58 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 60 % en peso, por ejemplo un 55 a un 75 % en peso, en especial un 58 a un 72 % en peso, y de modo especialmente preferente un 60 a un 70 % en peso, referido respectivamente al peso total de la dispersión, donde el polímero está constituido por monómeros M con insaturación etilénica, y presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de -10°C, preferentemente de un máximo de -20°C, en especial un máximo de -30°C, donde las partículas de polímero dispersadas presentan una distribución de tamaños de partícula polimodal, donde al menos un 70 % en peso, preferentemente al menos un 75 % en peso, en especial al menos un 80 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 85, o al menos un 90 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula por debajo de 350 nm, en especial por debajo de 340 nm, especialmente por debajo de 330 nm.

Las dispersiones de polímero según la invención están vinculadas a una serie de ventajas. De este modo, las dispersiones de polímero según la invención, también con contenidos en polímero de al menos un 55 % en peso, y en especial al menos un 58 % en peso, por ejemplo con contenidos en polímero en el intervalo de un 58 a un 75 % en peso, y en especial en el intervalo de un 60 a un 70 % en peso, se distinguen por viscosidades relativamente reducidas. Por regla general, las dispersiones de polímero según la invención presentan a 23°C una viscosidad de Brookfield (determinada según DIN ISO 3219 a 22°C, 100 sec⁻¹) no superior a 1500 mPa.s, en especial no superior a 1300 mPa.s, y de modo especialmente preferente no superior a 1000 mPa.s, por ejemplo 50 a 1500 mPa.s, en especial 80 a 1300 mPa.s, y en especial 100 a 1000 mPa.s. Las dispersiones de polímero según la invención se distinguen además por buenos valores de cohesión y adhesión, así como por una tendencia reducida a la eflorescencia de las películas adhesivas obtenidas a partir de las mismas en el caso de acción de humedad. Además, las dispersiones de polímero según la invención se distinguen por buenas estabilidades al cizallamiento y una tendencia reducida a la formación de coagulado y motas.

Los tamaños de partícula y las distribuciones de tamaños de partícula que se indican en este caso se refieren al diámetro de partícula a 23°C determinado mediante centrifugado, discriminado según fracciones másicas. La determinación se efectúa típicamente por medio de una ultracentrifuga según procedimientos standard, por ejemplo según el método descrito por H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (American Scientific Publishers, 2004), páginas 67-88 o W. Mächtle y L. Börger en "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlín, 2006).

Las dispersiones de polímero según la invención presentan una distribución de tamaños de partícula polimodal. Con otras palabras, la distribución de tamaños de partícula de las partículas de polímero contenidas en la dispersión, discriminada según fracciones másicas, diverge claramente de una distribución monomodal, es decir, de una distribución de Gauss, y posee generalmente al menos dos máximos pronunciados, que se diferencian, por regla general, en al menos 50 nm, en especial al menos 100 nm. La polimodalidad de una distribución de tamaños de partícula se puede caracterizar habitualmente mediante el denominado índice de polidispersividad Q:

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

donde

d_{10} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 10 % en peso de partículas de polímero,

d_{50} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 50 % en peso de partículas de polímero, y

5 d_{90} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 90 % en peso de partículas de polímero.

Mientras que la distribuciones de tamaño de partícula monomodales están caracterizadas generalmente por un índice de polidispersividad Q por debajo de 0,3, por ejemplo 0,05 a 0,3, las dispersiones de polímero multimodales presentan típicamente un índice de polidispersividad Q claramente por encima de 0,3, que asciende generalmente al menos a 0,4, frecuentemente al menos a 0,5, y en especial al menos a 0,6, por ejemplo en el intervalo de 0,4 a 2, en especial 0,5 a 1,5, y especialmente 0,6 a 1,2.

Respecto a su empleo en adhesivos son preferentes dispersiones de polímero según la invención donde al menos un 70 % en peso, en especial al menos un 75 % en peso, y especialmente al menos un 80 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula por debajo de 340 nm, o al menos un 80 % en peso, en especial al menos un 85 % en peso, y especialmente al menos un 90 % en peso de partículas de polímero, presentan un diámetro de partícula por debajo de 360 nm, y en especial al menos un 80 % en peso, y especialmente al menos un 90 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula por debajo de 330 nm. Por consiguiente, el valor d_{90} en la fórmula Q no asciende a más de 350 nm, y en especial no asciende a más de 340 nm. Típicamente, el valor d_{90} se sitúa en el intervalo de 150 a 350 nm, y especialmente en el intervalo de 200 a 340 nm.

Es igualmente preferente que no más de un 20 % en peso, y en especial no más de un 10 % en peso de partículas de polímero presenten un diámetro de partícula por debajo de 70 nm. Es especialmente preferente que menos de un 20 % en peso, y en especial menos de un 10 % en peso de partículas de polímero presenten un diámetro de partícula por debajo de 80 nm, o incluso por debajo de 90 nm. Por consiguiente, d_{10} en la fórmula Q asciende preferentemente al menos a 70 nm, en especial al menos a 80 nm, y especialmente al menos a 90 nm, y se sitúa, a modo de ejemplo, en el intervalo de 70 a 150 nm, frecuentemente en el intervalo de 80 a 140 nm, y especialmente en el intervalo de 90 a 130 nm.

En las dispersiones de polímero según la invención, el diámetro de partícula promedio en peso (valor d_{50}) se sitúa típicamente en el intervalo de 90 a 320 nm.

Respecto al empleo según la invención como adhesivos, además se ha mostrado ventajoso que un 10 a un 60 % en peso, y en especial un 15 a un 50 % en peso de partículas de polímero en la dispersión de polímero presenten un diámetro de partícula en el intervalo de 70 a 180 nm, y especialmente en el intervalo de 80 a 150 nm, y un 40 a un 90 % en peso, en especial un 50 a un 85 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula en el intervalo de 180 a 340 nm, y especialmente en el intervalo de 200 a 330 nm.

Las dispersiones de polímero acuosas presentan según la invención una temperatura de transición vítrea por debajo de -10°C, preferentemente de no más de -20°C, y en especial no más de -30°C. Por regla general, la temperatura de transición vítrea se sitúa en el intervalo de -10 a -60°C, preferentemente en el intervalo de -20 a -55°C, y en especial en el intervalo de -30 a -50°C. Las temperaturas de transición vítrea indicadas en este caso se pueden determinar según métodos habituales, como termografía diferencial o Differential Scanning Calorimetry (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la denominada Midpoint Temperature).

Los polímeros en las dispersiones de polímero acuosas están constituidas por monómeros M con insaturación etilénica, como se emplean típicamente en dispersiones de polímero acuosas para adhesivos. Las ventajas según la invención son efectivas en especial en dispersiones de polímero acuosas a base de acrilatos de alquilo. En tales dispersiones de polímero, el polímero contiene por regla general al menos un 65 % en peso, frecuentemente al menos un 70 % en peso de al menos un acrilato de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono en forma incorporada por polimerización. Los acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono se denominan a continuación también monómeros a). Por consiguiente, los monómeros M con insaturación etilénica que constituyen el polímero comprenden generalmente al menos un 65 % en peso, frecuentemente al menos un 70 % en peso, en especial al menos un 75 % en peso, por ejemplo un 65 a un 100 % en peso, por regla general un 65 a un 99,8 % en peso, frecuentemente un 70 a un 99 % en peso, y en especial un 75 a un 95 % en peso de al menos un monómero seleccionado entre acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono.

Como monómeros a) son preferentes aquellos acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono, cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea T_g de un máximo de -10°C , en especial un máximo de -20°C , y en especial un máximo de -30°C . Son ejemplos de acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono apropiados 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 isooctilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo y acrilato de isododecilo, y sus mezclas. Acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono preferentes son acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de decilo y acrilato de isodecilo, así como mezclas de los acrilatos de alquilo preferentes citados anteriormente, por ejemplo una mezcla de acrilato de n-butilo con acrilato de 2-etilhexilo y/o con acrilato de 2-propilheptilo.

Además de los acrilatos de alquilo citados anteriormente, los monómeros M que constituyen el polímero comprenden por regla general hasta un 35 % en peso, frecuentemente hasta un 30 % en peso, en especial hasta un 25 % en peso, por ejemplo un 0,2 a un 35 % en peso, frecuentemente un 1 a un 30 % en peso, y en especial un 5 a un 25 % en peso, referido respectivamente al peso total de monómeros M, de uno o varios monómeros con insaturación monoetilénica distintos de acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono, como se aplican habitualmente en adhesivos. Son ejemplos de otros monómeros apropiados:

b) monómeros con insaturación monoetilénica con una solubilidad en agua limitada, por regla general de no más de 60 g/L a 20°C (a continuación monómeros b), como metacrilato de metilo, monómeros aromáticos de vinilo, como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, 4-n-butilestireno y 4-terc-butilestireno, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 10 átomos de carbono, como acetato de vinilo y propionato de vinilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, fenoxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, en especial acrilato y metacrilato de 2-fenoxietilo, nitrilos con insaturación monoetilénica, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La fracción de monómeros b) asciende frecuentemente a un 1 hasta un 30 % en peso, en especial un 4 a un 25 % en peso, referido al peso total de monómeros M;

c) monómeros neutros, con insaturación monoetilénica, como una solubilidad en agua elevada, por regla general de al menos 80 g/L, y en especial al menos 100 g/L a 20°C , a modo de ejemplo amidas de ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, como acrilamida y metacrilamida, y ésteres de hidroxi-alquilo con 2 a 4 átomos de carbono de ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, en especial acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, 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 sus mezclas. La fracción de monómeros c) y monómeros M no sobrepasará por regla general un 10 % en peso, y típicamente asciende, en tanto esté presente, a un 0,1 hasta un 10 % en peso, frecuentemente un 0,2 a un 5 % en peso, y en especial un 0,5 a un 4 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M;

d) monómeros con insaturación monoetilénica con un grupo ácido, en especial un grupo carboxilo (COOH) o un grupo hidroxisulfonilo (SO_3H) y sus sales, a modo de ejemplo ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácidos dicarboxílicos con 4 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, ácidos sulfónicos con insaturación monoetilénica, como ácido vinilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico. La fracción de monómeros con al menos un grupo ácido, en tanto esté presente, asciende a un 0,1 hasta un 5 % en peso, en especial un 0,2 a un 3 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 2,5 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M. Los monómeros d) preferentes son aquellos con al menos un grupo carboxilo, y en especial ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus mezclas.

En una forma preferente de ejecución de la invención, los monómeros M que constituyen el polímero comprenden un 0,1 a un 30 % en peso, frecuentemente un 1 a un 30 % en peso, y en especial un 4 a un 25 % en peso de monómeros b) con insaturación monoetilénica, que son seleccionados preferentemente entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y monómeros aromáticos vinílicos. Monómeros b) especialmente preferentes son acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en especial metacrilato de metilo y estireno. Entre éstos son preferentes en especial aquellas dispersiones de polímero en las que los monómeros M, referido a su peso total, comprenden un 1 a un 30 % en peso, en especial un 3 a un 20 % en peso de al menos un primer monómero b seleccionado entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metacrilato de metilo, y sus mezclas (monómero b.1), y hasta un 5 % en peso, por ejemplo un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,5 a un 4 % en peso, y especialmente un 1 a un 3 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico (monómero b.2), especialmente estireno, ascendiendo la cantidad total de monómeros b.1 y b.2 a un 1 hasta un 30 % en peso, y en especial un 4 a un 25 % en peso, referido al peso total de monómeros M. Además se ha mostrado ventajoso que los monómeros M comprendan al menos un monómero

con insaturación monoetilénica con al menos un grupo hidroxialquilo. A continuación, estos monómeros se denominan también monómeros c). Los monómeros c) preferentes son seleccionados entre acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo con 2 a 4 átomos de carbono, 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. La fracción de monómeros c) y de monómeros M asciende típicamente a un 0,1 hasta un 10 % en peso, frecuentemente un 0,5 a un 5 % en peso, y en especial un 1 a un 4 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M.

Además se ha mostrado ventajoso que los monómeros M que constituyen el polímero no contengan más de un 5 % en peso de monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo ácido (a continuación monómeros d)). La fracción de monómeros con al menos un grupo ácido, en tanto esté presente, asciende a un 0,1 hasta un 5 % en peso, en especial un 0,2 a un 3 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 2,5 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M. Monómeros d) preferentes son aquellos con al menos un grupo carboxilo, y en especial ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus mezclas.

Además de los monómeros con insaturación monoetilénica citados anteriormente, el polímero según la invención puede contener también cantidades reducidas de monómeros con insaturación polietilénica, que conducen a un reticulado en la obtención del polímero. No obstante, la fracción de tales monómeros no sobrepasará por regla general un 1 % en peso, en especial un 0,5 % en peso, y especialmente un 0,1 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M que constituyen el polímero. Son ejemplos de monómeros con insaturación polietilénica son diésteres y triésteres de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, en especial los bis- y trisacrilatos de dioles o polioles con 3 o más grupos OH, por ejemplo los bisacrilatos y los bismetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles, ésteres vinílicos y alílicos de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, así como los ésteres vinílicos y alílicos de ácidos monocarboxílicos con insaturación monoetilénica.

En una forma preferente de ejecución de la presente invención, el polímero está constituido en al menos un 99 % en peso, en especial en al menos un 99,5 % en peso, y especialmente en al menos un 99,9 % en peso o un 100 % en peso, por monómeros M con insaturación monoetilénica, comprendiendo los monómeros M en este caso preferentemente los siguientes monómeros:

a) un 65 a un 99,8 % en peso, en especial un 70 a un 99 % en peso, y especialmente un 75 a un 95 % en peso de monómeros a), que son seleccionados entre acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono y sus mezclas;

b) un 0,1 a un 35 % en peso, en especial un 1 a un 30 % en peso, y especialmente un 4 a un 25 % en peso de monómeros b), que son seleccionados entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y monómeros aromáticos de vinilo, en especial entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y estireno, y especialmente entre acrilato de metilo, metacrilato de metilo y estireno, así como sus mezclas;

c) un 0,1 a un 10 % en peso, en especial un 0,2 a un 5 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 4 % en peso de monómeros c), que son seleccionados entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo hidroxialquilo, y en especial entre los acrilatos y metacrilatos con 2 a 4 átomos de carbono citados anteriormente, así como sus mezclas; y

d) un 0 a un 5 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,2 a un 3 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 2,5 % en peso de monómeros d), que son seleccionados entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo ácido, en especial ácidos monocarboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, y especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus mezclas.

En una forma especialmente preferente de ejecución de la presente invención, el polímero está constituido en al menos un 99 % en peso, en especial en al menos un 99,5 % en peso, y especialmente en al menos un 99,9 % en peso o un 100 % en peso, por monómeros M con insaturación monoetilénica, comprendiendo los monómeros M en este caso preferentemente los siguientes monómeros:

a) un 65 a un 99,8 % en peso, en especial un 70 a un 99 % en peso, y especialmente un 75 a un 95 % en peso de monómeros a), que son seleccionados entre acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono y sus mezclas;

b.1) un 0,1 a un 35 % en peso, en especial un 1 a un 30 % en peso, y especialmente un 3 a un 20 % en peso de monómeros b.1), que son seleccionados entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, en especial entre acrilato de metilo y metacrilato de metilo, así como sus mezclas;

b.2) un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,5 a un 4 % en peso, especialmente un 1 a un 3 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico (monómero b.2), especialmente estireno;

c) un 0,1 a un 10 % en peso, en especial un 0,2 a un 5 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 4 % en peso de monómeros c), que son seleccionados entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo hidroxialquilo, y en especial entre los acrilatos y metacrilatos con 2 a 4 átomos de carbono citados anteriormente, así como sus mezclas; y

d) un 0 a un 5 % en peso, frecuentemente un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,2 a un 3 % en peso, y especialmente un 0,5 a un 2,5 % en peso de monómeros d), que son seleccionados entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo ácido, en especial ácidos monocarboxílicos con 3 a 6 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, y especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, así como sus mezclas.

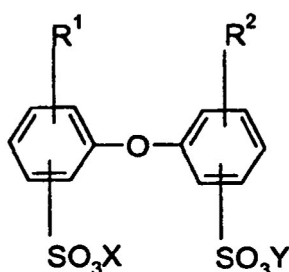
Además del polímero, las dispersiones de polímero acuosas contienen típicamente al menos una sustancia tensioactiva para la estabilización de partículas de polímero. Entre éstas cuentan emulsionantes iónicos y no iónicos, así como coloides de protección iónicos y no iónicos, o bien estabilizadores. A diferencia de los coloides de protección, se entiende por emulsionantes sustancias tensioactivas cuyo peso molecular (media numérica) se sitúa habitualmente por debajo de 2000 g/mol, y especialmente por debajo de 1500 g/mol. En el caso de coloides de protección por su parte se trata habitualmente de polímeros solubles en agua, con un peso molecular promedio en número por encima de 2000 g/mol, por ejemplo en el intervalo de 2000 a 100000 g/mol, y en especial en el intervalo de 5000 a 50000 g/mol. Naturalmente se pueden emplear coloides de protección y emulsionantes en mezcla.

La cantidad de sustancia tensioactiva se sitúa habitualmente en el intervalo de un 0,1 a un 10 % en peso, preferentemente un 0,2 a un 5 % en peso, referido a un 100 % en peso de polímero, o bien un 100 % en peso de monómeros M que constituyen el polímero.

Además del polímero, las dispersiones de polímero según la invención contienen exclusivamente emulsionantes. En especial ha dado buen resultado que la dispersión de polímero contenga una combinación de al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico como sustancia tensioactiva.

Entre los emulsionantes aniónicos cuentan habitualmente ácidos carboxílicos alifáticos, por regla general con al menos 10 átomos de carbono, así como sus sales, en especial sus sales amónicas y metálicas alcalinas, ácidos sulfónicos alifáticos, aralifáticos y aromáticos, por regla general con al menos 6 átomos de carbono, así como sus sales, en especial sus sales amónicas y metálicas alcalinas, semisulfatos de alcoholes y alquilfenoles etoxilados, así como sus sales, en especial sus sales amónicas y metálicas alcalinas, así como fosfatos de alquilo, aralquilo y arilo, incluyendo semifosfatos de alcoholes y alquilfenoles.

Son ejemplos de emulsionantes aniónicos apropiados: sales metálicas alcalinas de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, así como sales alcalinas y amónicas de sulfatos de alquilo (resto alquilo: 8 a 12 átomos de carbono), de semisulfatos de alcoholes etoxilados (grado de OE: 4 a 30, resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), de semisulfatos de alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: 4 a 9 átomos de carbono), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: 12 a 18 átomos de carbono), y de ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: 9 a 18 átomos de carbono). Son ejemplos de emulsionantes apropiados también los compuestos de la fórmula general indicados a continuación.



donde R^1 y R^2 significan hidrógeno o alquilo con 4 a 18 átomos de carbono, y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones metálicos alcalinos y/o iones amonio. R^1 y R^2 significan preferentemente restos alquilo lineales o ramificados con 6 a 14 átomos de carbono o hidrógeno, y en especial con 6, 12 y 16 átomos de carbono, no siendo R^1 y R^2 hidrógeno simultáneamente. X e Y son preferentemente sodio, potasio o grupos amonio, siendo especialmente preferente sodio. Son especialmente ventajosos compuestos en los que X e Y son sodio, R^1 es un

resto alquilo ramificado con 12 átomos de carbono y R^2 es hidrógeno, o tiene uno de los significados diferentes de hidrógeno indicados para R^1 . Frecuentemente se emplean mezclas técnicas que presentan una fracción de un 50 a un 90 % en peso de producto monoalquilado, a modo de ejemplo Dowfax® 2A1 (marca registrada de Dow Chemical Company).

- 5 Emulsionantes no iónicos apropiados son típicamente alcoholes etoxilados con 8 a 36 átomos de carbono en el resto alquilo, mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados, típicamente con 4 a 12 átomos de carbono en los restos alquilo, presentando los alcoholes y alquilfenoles etoxilados típicamente un grado de etoxilado en el intervalo de 3 a 50.

Otros emulsionantes apropiados se encuentran, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

- 10 Emulsionantes apropiados se encuentran disponibles en el comercio, a modo de ejemplo bajo los nombres comerciales Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® I-SC, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

- 15 Según la invención se trata de dispersiones de polímero acuosas, es decir, el polímero se presenta como fase heterogénea en forma de partículas finamente divididas con los tamaños de partícula de polímero indicados anteriormente en una fase homogénea acuosa. Además de agua, así como las sustancias auxiliares empleadas típicamente en la obtención, como sustancias tensioactivas, ácidos, bases, productos de descomposición de la polimerización en emulsión, la fase acuosa homogénea puede contener aún cantidades reducidas de disolventes orgánicos miscibles con agua. La fracción de componentes citados en último lugar no sobrepasará típicamente un 1 % en peso, referido al peso total de la dispersión.

- 20 Para la obtención de las dispersiones acuosas según la invención, en principio se puede proceder de modo que se apliquen los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la obtención de dispersiones de polímero con distribución multimodal de tamaños de partícula de polímero. A modo de ejemplo se debe citar la mezcla de al menos dos dispersiones de polímero diferentes con distribución monomodal de tamaños de partícula, diferenciándose las dispersiones de polímero en su tamaño medio de partícula, como se describe, a modo de ejemplo, en la EP 81083 y la WO 84/04491. Además es posible obtener las dispersiones de polímero según la invención mediante una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales de monómeros con insaturación etilénica, en presencia de dos diferentes látices de siembra, que se diferencian en su tamaño medio de partícula. Tal procedimiento se describe igualmente en la EP 81083. Para la obtención de las dispersiones de polímero según la invención se puede proceder también de modo que se lleve a cabo una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales de monómeros M según un procedimiento de alimentación de monómero, en el que, en el transcurso de la polimerización, cuando ya se ha polimerizado una parte de monómeros, se añade una mayor cantidad de emulsionante que inicia la formación de una nueva generación de partículas. Tal procedimiento es conocido, a modo de ejemplo, por la EP 8775.

- 35 Sin embargo, para las dispersiones de polímero según la invención se ha mostrado ventajoso aplicar el procedimiento, descrito a continuación, de una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales de los monómeros M que constituyen el polímero. En este procedimiento se lleva a cabo una polimerización en emulsión acuosa a través de radicales de monómeros M con insaturación etilénica según un procedimiento de alimentación de monómeros, disponiéndose en el reactor de polimerización al menos un polímero de siembra 1 en forma de partículas, y añadiéndose en el transcurso de la polimerización al menos otro polímero de siembra 2 en forma de una dispersión acuosa.

- 40 Aquí y a continuación se entiende por un procedimiento de alimentación de monómeros la adición de al menos un 95 % y en especial al menos un 99 % de monómeros a polimerizar, bajo condiciones de polimerización, a un reactor de polimerización en el que se encuentra ya un primer polímero de siembra en forma de partículas, típicamente en forma de una dispersión acuosa de polímeros de siembra.

- 45 Bajo el concepto "polímero de siembra", el especialista entiende un polímero finamente dividido en forma de una dispersión de polímero acuosa. El tamaño de partícula promedio en peso de los polímeros de siembra empleados en el procedimiento según la invención (media pondera, valor d_{50}) se sitúa típicamente por debajo de 200 nm, frecuentemente en el intervalo de 10 a 150 nm, y en especial en el intervalo de 20 a 120 nm. En el polímero de siembra dispuesto, es decir, en el primer polímero de siembra en forma de partículas 1, que se encuentra en el reactor de polimerización al comienzo de la polimerización, el tamaño de partícula promedio en peso se sitúa típicamente en el intervalo de 20 a 150 nm, y preferentemente en el intervalo de 25 a 120 nm. En el polímero de siembra 2 adicional añadido en el transcurso de la polimerización, el tamaño de partícula promedio en peso se sitúa preferentemente en el intervalo de 5 a 120 nm, y en especial en el intervalo de 10 a 100 nm.

La composición de monómeros de los polímeros de siembra es de significado subordinado. Son apropiados tanto polímeros de siembra, que están constituidos predominantemente por monómeros aromáticos vinílicos, y en especial estireno (la denominada siembra de estireno), como también polímeros de siembra que están constituidos predominantemente por acrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono y/o metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo por una mezcla de acrilato de butilo y metacrilato de metilo. Además de estos monómeros principales, que constituyen típicamente al menos un 80 % en peso, y en especial al menos un 90 % en peso de polímero de siembra, los polímeros de siembra pueden contener también diversos monómeros, en especial aquellos con una solubilidad en agua elevada, por ejemplo monómeros con al menos una función ácida y/o monómeros neutros con solubilidad en agua elevada incorporados por polimerización. La fracción de tales monómeros no sobrepasará generalmente un 20 % en peso, y en especial un 10 % en peso, y se sitúa típicamente, en tanto estén presentes, en el intervalo de un 0,1 a un 10 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros que constituyen el polímero de siembra.

Por regla general, el primer polímero de siembra 1 se empleará en una cantidad de un 0,1 a un 2 % en peso, en especial en una cantidad de un 0,2 a un 1 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros M a polimerizar. En el caso del primer polímero de siembra se trata preferentemente de una denominada siembra de acrilato.

El polímero de siembra 2, añadido en el transcurso de la reacción de polimerización, se emplea típicamente en una cantidad de un 0,05 a un 2 % en peso, en especial en una cantidad de un 0,1 a un 1 % en peso, y especialmente en una cantidad de un 0,1 a un 0,5 % en peso, referido a la cantidad total de monómeros a polimerizar. Generalmente, la adición del polímero de siembra 2 se efectúa como muy pronto cuando en el reactor de polimerización se encuentra ya al menos un 10 % en peso, y en especial al menos un 20 % en peso de monómeros M a polimerizar. Generalmente, la adición del polímero de siembra 2 se concluye a más tardar cuando en el reactor de reacción se encuentra un 90 %, en especial un 80 %, de modo especialmente preferente un 70 %, o especialmente un 60 % de monómeros a polimerizar. La adición del polímero de siembra 2 se puede efectuar en una porción, en varias porciones o continuamente. Es especialmente preferente una denominada "carga de siembra", es decir, el polímero de siembra se añade al reactor de polimerización durante un breve intervalo de tiempo, que no sobrepasa 5 minutos por regla general, bajo condiciones de polimerización. La carga de siembra se efectúa típicamente cuando en el reactor de polimerización se encuentra un 10 a un 90 % en peso, en especial un 10 a un 80 % en peso, de modo especialmente preferente un 15 a un 70 % en peso, y especialmente un 20 a un 60 % en peso de monómeros M a polimerizar.

Mediante la cantidad de polímero de siembra 1, o bien mediante la proporción de polímero de siembra 1 respecto a los monómeros M, se puede ajustar el tamaño de partícula máximo de partículas de polímero de la dispersión. Una fracción reducida de polímero de siembra 1, referida a los monómeros M, conduce generalmente a partículas de polímero mayores, mientras que una mayor cantidad de polímero de siembra 1 conduce a tamaños de partícula menores por regla general. Mediante el momento de adición del segundo polímero de siembra y mediante la proporción ponderal de polímero de siembra 2 respecto a los monómeros M se ajustan en especial el tamaño de partícula y la fracción ponderal de partículas de polímero más reducidas en la dispersión. Cuanto antes se efectúe la adición del segundo polímero de siembra 2, tanto más elevada es la fracción de partículas de polímero más reducidas en la dispersión de polímero. No obstante, simultáneamente aumenta el tamaño de partículas menores, de modo que el valor d_{10} en una adición temprana del polímero de siembra 2 es mayor que en una adición posterior. Para la cantidad de polímero de siembra 2 se puede aplicar una analogía. Cuanto mayor es la proporción de polímero de siembra 2 respecto a los monómeros a polimerizar, tanto mayor es la fracción de partículas de polímero más reducidas, y tanto mayor es el valor d_{10} de la distribución de tamaños de partícula.

La polimerización en emulsión acuosa a través de radicales se efectúa típicamente en presencia de sustancias tensioactivas como se ha descrito con anterioridad. De modo preferente, en el procedimiento según la invención se emplean exclusivamente emulsionantes. En especial ha dado buen resultado emplear una combinación constituida por al menos un emulsionante aniónico y al menos un emulsionante no iónico como sustancia tensioactiva.

Las sustancias tensioactivas se emplean típicamente en cantidades de un 0,1 a un 10 % en peso, en especial en cantidades de un 0,2 a un 5 % en peso, referido al peso de monómeros M a polimerizar.

En el caso de los iniciadores empleados para la polimerización en emulsión a través de radicales se trata habitualmente de sustancias hidrosolubles que forman radicales.

Los iniciadores hidrosolubles para la polimerización en emulsión son compuestos de peróxido orgánicos o inorgánicos, es decir, compuestos con al menos un grupo peróxido o hidroperóxido, por ejemplo sales amónicas y metales alcalinas de ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato sódico, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo.

También son apropiados los denominados sistemas de iniciador de reducción-oxidación (red-ox). Los sistemas de iniciador red-ox están constituidos por al menos un agente reductor, en la mayor parte de los casos inorgánico, y un agente oxidante inorgánico u orgánico. En el caso del componente de oxidación se trata, por ejemplo, de los

compuestos de peróxido citados ya anteriormente. En el caso de los componentes de reducción se trata, por ejemplo, de sales metálicas alcalinas de ácido sulfuroso, como por ejemplo sulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, sales alcalinas de ácido disulfuroso, como disulfito sódico, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticos, como bisulfito de acetona, o agentes reductores, como ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o ácido ascórbico. Los sistemas de iniciador red-ox se pueden emplear bajo aplicación concomitante de compuestos metálicos solubles, cuyo componente metálico se puede presentar en diversos grados de valencia. Sistemas de iniciador red-ox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/peroxidisulfato sódico, hidroperóxido de terc-butilo, disulfito sódico, hidroperóxido de terc-butilo/ácido Na-hidroximetanosulfínico. Los componentes aislados, por ejemplo el componente reductor, pueden ser también mezclas, a modo de ejemplo una mezcla de la sal sódica de ácido hidroximetanosulfínico y disulfito sódico.

Los citados iniciadores se emplean casi siempre en forma de disoluciones acuosas, determinándose la concentración inferior a través de la cantidad de agua aceptable en la dispersión, y la concentración superior mediante la solubilidad del respectivo compuesto en agua. En general, la concentración asciende a un 0,1 hasta un 30 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 1,0 a un 10 % en peso, referido a la disolución.

La cantidad de iniciadores asciende en general a un 0,1 hasta un 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a un 5 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar. También se pueden emplear varios iniciadores diferentes en la polimerización en emulsión.

En la polimerización se pueden emplear reguladores, por ejemplo en cantidades de un 0 a un 1 % en peso, referido a los monómeros M a polimerizar. De este modo se reduce el peso molecular del polímero. A modo de ejemplo son apropiados compuestos con un grupo tiol, como terc-butilmercaptano, mercaptoetanol, ácido tioglicólico, tioglicolato de etilo, mercaptopropiltrimetoxisilano y terc-dodecilmercaptano. En caso dado es ventajoso añadir el regulador en el transcurso de la polimerización durante un intervalo de tiempo más largo, a modo de ejemplo paralelamente a la adición de monómeros M. La adición se puede efectuar entonces con velocidad de alimentación continua, o velocidad de alimentación creciente o decreciente.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo como procedimiento de alimentación, es decir, al menos un 95 % de los monómeros M a polimerizar se añaden al reactor de polimerización en el transcurso de la polimerización, bajo condiciones de polimerización. La adición se puede efectuar continuamente o por etapas. En el desarrollo de la polimerización se puede modificar la composición de monómeros una vez, varias veces, o también continuamente (régimen de gradiente).

En el procedimiento según la invención se procede preferentemente de modo que se dispone el primer polímero de siembra 1 en forma de una dispersión acuosa, en caso dado junto con agua, se calienta a temperatura de polimerización, y a continuación se añade una cantidad parcial de iniciador de polimerización, por ejemplo un 1 a un 20 % en peso, y en especial un 5 a un 15 % en peso, referido a la cantidad total de iniciador. También se puede proceder de modo que en primer lugar se añade la cantidad parcial de iniciador de polimerización, y a continuación se calienta a temperatura de polimerización. En este momento, el reactor de polimerización recibe menos de un 1 % en peso de monómeros M a polimerizar. A continuación se efectúa la adición de monómeros a polimerizar en el reactor de polimerización, bajo condiciones de polimerización. La adición se efectúa habitualmente durante un intervalo de tiempo más largo, de al menos 30 minutos, por ejemplo 30 minutos a 10 h, en especial durante un intervalo de tiempo de 1 h a 6 h. Como ya se ha explicado, la adición se puede efectuar con velocidad de adición constante, creciente o decreciente. Según una primera forma de ejecución preferente, la adición se efectúa al comienzo de la polimerización, con velocidad de alimentación creciente. Según otra forma, igualmente preferente, de ejecución del procedimiento según la invención, la adición se efectúa con velocidad de adición constante. Los monómeros se pueden añadir como tales. La adición de monómeros se efectúa preferentemente en forma de una emulsión de monómeros acuosa, que contiene típicamente al menos una parte, preferentemente al menos un 70 % en peso de las sustancias tensioactivas empleadas en la polimerización en emulsión. Esta emulsión de monómeros presenta típicamente un contenido en monómeros en el intervalo de un 60 a un 85 % en peso, y en especial en el intervalo de un 65 a un 80 % en peso. En principio es posible añadir los monómeros, o bien la emulsión de monómeros, al reactor de polimerización a través de varias alimentaciones, pudiendo ser diferentes entre sí las composiciones de monómeros de las alimentaciones aisladas. No obstante, por regla general es suficiente añadir los monómeros como mezcla a través de una alimentación al reactor de polimerización. En tanto los monómeros se añadan en forma de una emulsión acuosa al reactor de polimerización, puede ser ventajoso emulsionar los monómeros inmediatamente antes de su adición, y según medida de su adición al reactor de polimerización, a modo de ejemplo según un procedimiento continuo. También se puede obtener en primer lugar la emulsión de monómeros, e introducir la misma a continuación en el reactor de polimerización con la velocidad de adición deseada.

De manera paralela a la adición de monómeros, habitualmente se efectúa la adición de al menos una cantidad parcial o de la cantidad total de iniciador de polimerización. Típicamente se añade al reactor de polimerización al menos un 80 % de iniciador de polimerización requerido para la polimerización en emulsión, en especial un 85 a un

95 % de iniciador de polimerización, en el transcurso de la reacción de polimerización. La adición del iniciador de polimerización se puede efectuar con velocidad de adición constante o con una velocidad de adición variable, por ejemplo decreciente o creciente.

5 Temperatura de polimerización y presión de polimerización son de significado subordinado. La polimerización en emulsión se efectúa típicamente a temperaturas en el intervalo de 30 a 130, preferentemente 50 a 90°C. La presión de polimerización se sitúa habitualmente en el intervalo de presión normal, es decir, a presión ambiental, pero también se puede situar ligeramente por encima o por debajo de la misma, por ejemplo en el intervalo de 800 a 1500 mbar.

10 El medio de polimerización puede estar constituido sólo por agua, así como por mezclas de agua y líquidos miscibles con agua, como metanol. Preferentemente se emplea sólo agua.

15 Por regla general se recomienda llevar a cabo un desodorizado químico y/o físico para la eliminación de monómeros no polimerizados una vez concluida la verdadera reacción de polimerización, es decir, una vez concluida la adición de monómeros a polimerizar, o bien tras una conversión de los monómeros que se encuentran en el reactor de polimerización de al menos un 95 %. Por regla general se llevará a cabo al menos un desodorizado químico. Se entiende por un desodorizado químico una fase de polimerización subsiguiente que se desencadena mediante adición de al menos otro iniciador de polimerización, en especial mediante uno de los sistemas de iniciador redox citado anteriormente. Procedimientos a tal efecto son conocidos, a modo de ejemplo por la DE-A-4435422, la DE-A-4435423, así como la DE-A-4419518. La reducción de monómeros restantes se puede efectuar también mediante medidas combinadas de un desodorizado químico y físico, llevándose a cabo preferentemente el desodorizado físico a continuación del desodorizado químico. Las dispersiones de polímero obtenidas de este modo contienen preferentemente menos de 1500 ppm, en especial menos de 1000 ppm, y de modo especialmente preferente menos de 500 ppm de fracciones orgánicas volátiles TVOC. Se entiende por TVOC (Total Volatile Organic Compounds) todos los compuestos orgánicos con un punto de ebullición de un máximo de 250°C a 1 bar. La determinación del contenido volátil residual se efectúa típicamente según DIN 55649.

25 Antes de su empleo se ajusta habitualmente el valor de pH de la dispersión de polímeros a un valor de pH > 4,5, en especial un pH en el intervalo de 5 a 8. El ajuste del valor de pH se efectúa típicamente mediante adición de una base, como amoniaco o un hidróxido metálico alcalino, preferentemente en forma de una disolución acuosa. La base preferente es amoniaco.

30 Además se ha mostrado ventajoso estabilizar la dispersión de polímeros acuosa tras su obtención mediante adición de una sustancia aniónica tensioactiva. A tal efecto son preferentes los ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico, o bien sus sales, en especial las sales sódicas, en especial los ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico con 6 a 12 átomos de carbono por resto alquilo. Típicamente se mezcla la dispersión de polímeros acuosa a continuación de la polimerización en emulsión con un 0,05 a un 2 % en peso, y en especial con un 0,1 a un 1 % en peso de tal sustancia aniónica tensioactiva.

35 Por regla general se estabilizará la dispersión acuosa además con un biocida.

Las dispersiones de polímero acuosas según la invención son apropiadas especialmente como componente pegamento en adhesivos. Por consiguiente, otro objeto de la presente invención se refiere al empleo de las dispersiones de polímero acuosas aquí descritas en composiciones de adhesivo.

40 La composición de adhesivo puede estar constituida únicamente por la dispersión de polímeros acuosa. No obstante, además de la dispersión de polímeros acuosa, la composición de adhesivo puede contener también otros aditivos, como son habituales en adhesivos a base de dispersiones acuosas de polímero. Entre estos cuentan cargas, colorantes, agentes eluyentes, espesantes, biocidas, así como colas (resinas adherentes).

45 Colas son, por ejemplo, resinas naturales, como resina de colofonia y sus derivados producidos mediante desproporción o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenado. Estas se pueden presentar en su forma salina (por ejemplo con contraiones (cationes) mono- o polivalentes, o preferentemente en su forma esterificada). Alcoholes que se pueden emplear para el esterificado pueden ser mono- o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanotriol, pentaeritritol. Por lo demás, también se emplean como colas resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno. Como colas se pueden emplear también poliácridatos, que presentan un peso molecular reducido. Estos poliácridatos tienen preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 30 000. Los poliácridatos están constituidos por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono en al menos un 60, en especial al menos un 80 % en peso. Colas preferentes son resinas de colofonia naturales o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia están constituidas en una parte predominante por ácido abiético o derivados de ácido abiético. La cantidad ponderal

de colas asciende preferentemente a 0 hasta 100 partes en peso, de modo especialmente preferente 0 a 50 partes en peso, referido a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

5 Las dispersiones de polímero y composiciones de adhesivo según la invención son apropiadas en principio para la obtención de revestimientos adhesivos sobre cualquier sustrato, como papel, láminas de material sintético, en especial láminas de material sintético transparentes, y metal o láminas de material sintético metalizadas, o papel metalizado. Son ejemplos de láminas de material sintético láminas de polietileno, polipropileno, que puede estar estirado biaxial o monoaxialmente, tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliamida, acetato de polivinilo, así como películas laminadas, a modo de ejemplo polietileno/tereftalato de polietileno, polietileno/acetato de polivinilo, polietileno/alcohol polivinílico.

10 El grosor del revestimiento adhesivo depende del fin de aplicación deseado, y se sitúa típicamente en el intervalo de 1 a 500 μm , en especial en el intervalo de 2 a 250 μm o 5 a 200 μm , correspondientemente a un revestimiento de 1 a 500 g/m^2 , en especial 2 a 250 g/m^2 , y particularmente 5 a 200 g/m^2 .

15 Las dispersiones de polímero, o bien adhesivos, se pueden aplicar por medio de métodos habituales, por ejemplo mediante aplicación por rodillo, rasqueta, extensión, colada, etc, sobre los sustratos a revestir. También es posible aplicar las dispersiones de polímero, o bien adhesivos, en primer lugar sobre una lámina de desprendimiento, por ejemplo un papel de desprendimiento, y transferir con ésta la capa de adhesivo al sustrato deseado. El agua contenida en las composiciones se puede eliminar de modo habitual, por ejemplo mediante secado a temperaturas en el intervalo de 20 a 150°C, en especial en el intervalo de 50 a 150°C.

20 Debido a su tendencia reducida a la eflorescencia, en especial son apropiadas para la obtención de revestimientos adhesivos sobre láminas de material sintético transparentes, en especial para etiquetas de material sintético transparentes, que pueden estar estampadas por un lado o por ambos lados.

Los siguientes ejemplos y figuras sirven para la explicación de la invención.

Figura 1: distribución de tamaños de partícula de la dispersión de polímeros según ejemplo comparativo 1 (distribución másica $w(d)$).

25 Figura 2: distribución de tamaños de partícula $w(d)$ de la dispersión de polímero según ejemplo comparativo 3.

Figura 3: distribución de tamaños de partícula $w(d)$ de la dispersión de polímero según ejemplo 1.

Figura 4: distribución de tamaños de partícula $w(d)$ de la dispersión de polímero según ejemplo 3.

A Obtención y caracterización de las dispersiones de polímero

30 Determinación de tamaños de partícula: la determinación de tamaño de partícula se efectuó según el procedimiento descrito por H. Cölfen, "Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles" en Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004), páginas 67-68, a 23° en una dilución al 0,1-0,5 % en peso (referido a contenido en producto sólido, transparencia aproximadamente 10 %) de la dispersión de polímeros por medio de ultracentrífuga (tipo Beckmann Model XL) en una rampa de campo de sedimentación de 600 a 40000 rpm, correspondiente a una aceleración de 2250 a 150000 g bajo empleo de una óptica de turbidez (véase también W. Mächtle y L. Börger en "Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles", (Springer, Berlín, 2006); W. Mächtle en Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, S. E. Härtling et al. (editor), Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1992, páginas 174-175; o bien en W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025-1039). Como agente diluyente sirvió D_2O con 0,5 g/l de emulsionante K30 (sal sódica de un alcanosulfonato).

40 Determinación de la viscosidad: la determinación de la viscosidad según Brookfield se efectuó en ajuste a DIN EN ISO 3219 por medio de un viscosímetro de rotación (Reómetro Physica MCR 301 con cambiador de muestras y sistema de medida CC27 de la firma Anton Paar) a 23°C y un gradiente de cizallamiento de 0 a 500 sec^{-1}). Se indica el valor a 100 sec^{-1} .

45 La determinación de la temperatura de transición vítrea se efectuó por medio de DSC según el método descrito en la ASTM 3418/82 por medio de DSC, bajo determinación de la denominada Midpoint Temperature.

Transparencia (valor LD): la determinación del valor LD se efectuó mediante fotometría con un fotómetro en dilución al 0,01 % en peso de la dispersión a 23°C.

Substancias de empleo

Disolución de emulsionante 1 : disolución comercial al 58 % en peso de sal sódica de un semisulfato de un etoxilato de alcohol con 12 a 14 átomos de carbono (30 EO).

5 Disolución de emulsionante 2: Dowfax® 2A1: disolución al 45 % en peso de sal sódica de una mezcla de bishidroxisulfonildifeniléter de mono- y di-alquilo con 12 átomos de carbono.

Disolución de emulsionante 3: disolución al 58 % en peso de sal sódica de sulfosuccinato de di-2-etilhexilo.

Dispersión de siembra 1: dispersión de polímero acuosa de un polímero de estireno con un contenido en producto sólido de un 33 % en peso y un tamaño medio de partícula de polímero (media ponderal, d_{50}) de 30 nm.

10 Dispersión de siembra 2: dispersión de polímero acuosa de un polímero de acrilato (65 % de acrilato de butilo, 34 % en peso de metacrilato de metilo, 1 % en peso de ácido acrílico) con un contenido en producto sólido de un 41 % en peso y un tamaño medio de partícula de polímero (media ponderal, d_{50}) de 50 nm.

1. Ejemplo comparativo 1

15 En un reactor de polimerización se dispuso 0,75 g de ácido ascórbico en 206 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a 90°C. A tal efecto se añadieron 9,62 g de una disolución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico, y después de 5 minutos más a 90°C se comenzó con la adición de las alimentaciones 1 y 2. La alimentación 1 se añadió con dosificación del siguiente modo:

0,4 % en el intervalo de 6 minutos,

3,8 % en el intervalo de 22 minutos,

7,6 % en el intervalo de 22 minutos,

20 11,4 % en el intervalo de 22 minutos,

76,8 % en el intervalo de 2 horas, 18 minutos.

25 La alimentación 2 se añadió con dosificación en el intervalo de 3 horas y 30 minutos. Durante la adición se mantuvo la temperatura en la mezcla de reacción a 90°C. Una vez concluida la alimentación 1 se añadieron otros 40 g de agua desionizada. A continuación se neutralizó sucesivamente con 15 g de un hidróxido sódico acuoso al 10 % en peso y 7,5 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 %. Se añadieron otros 10 g de agua desionizada, y después se añadieron con dosificación a 90°C las alimentaciones 3 y 4 en el intervalo de una hora. Después se añadieron 12,9 g de disolución de emulsionante acuosa 3 y 30 g de agua desionizada, se agitó 15 minutos más a 90°C, y seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

30 La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 62,4 % en peso, un valor de pH de 5, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 37 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 620 mPa.s.

La distribución de tamaños de partícula se representa en la figura 1. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

35 Alimentación 1: 1920 g de una emulsión acuosa de 15 g de ácido acrílico, 29,7 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 29,4 g de estireno, 118,8 g de acrilato de metilo, 120,3 g de metacrilato de metilo y 1186 g de acrilato de 2-etilhexilo en agua desionizada, que contiene 70,3 g de disolución de emulsionante 1, 6,7 g de disolución de emulsionante 2 y 10,3 g de disolución de emulsionante 3.

Alimentación 2: 77,14 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso.

Alimentación 3: 22,5 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso.

40 Alimentación 4: 18 g de una disolución acuosa de hidroximetilsulfonato sódico al 10 % en peso.

2. Ejemplo comparativo 2

En un reactor de polimerización se dispusieron 0,7 g de ácido ascórbico en 192 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a 90°C. A ésta se añadieron 8,98 g de una disolución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato sódico, y después de 5 minutos más a 90°C se comenzó con la adición de las alimentaciones 1 y 2 del modo descrito para el ejemplo comparativo 1. Durante la adición se mantuvo la temperatura en la mezcla de reacción a 90°C. 84 minutos tras el inicio de las alimentaciones 1, o bien 2, se añadieron en una porción 9,76 g de dispersión de siembra 1. Una vez concluidas las alimentaciones 1 y 2 se añadieron 37,5 g más de agua desionizada. A continuación se neutralizó sucesivamente con 14 g de un hidróxido sódico acuoso al 10 % en peso y 7 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso. Se añadieron 9,5 g más de agua desionizada, y después se añadieron con dosificación a 90°C las alimentaciones 3 y 4 en el intervalo de una hora. Después se añadieron 12,1 g de disolución acuosa de emulsionante 3 y 28 g de agua desionizada, se agitó 15 minutos más a 90°C, y a continuación se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

Alimentación 1: 1980 g de una emulsión acuosa de 14 g de ácido acrílico, 27,7 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 27,4 g de estireno, 110,9 g de acrilato de metilo, 112,3 g de metacrilato de metilo y 1107,7 g de acrilato de 2-etilhexilo en agua desionizada, que contiene 65,6 g de disolución de emulsionante 1, 6,2 g de disolución de emulsionante 2 y 9,7 g de disolución de emulsionante 3.

Alimentación 2: 72 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso.

Alimentación 3: 21 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso.

Alimentación 4: 16,8 g de una disolución acuosa de hidroximetilsulfonato sódico al 10 % en peso.

La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 60,4 % en peso, un valor de pH de 5, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 41 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 190 mPa.s. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

3. Ejemplo 1

En un reactor de polimerización se dispusieron 15,2 g de dispersión de siembra 2 en 188,3 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a 90°C. A tal efecto se añadieron 8 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso y después de 4 minutos más a 90°C se comenzó con la adición de las alimentaciones 1 y 2, que se añadieron con dosificación en el intervalo de 4 horas con velocidad de alimentación constante. Durante la adición se mantuvo la temperatura en la mezcla de reacción a 90°C. 72 min tras el inicio de las alimentaciones 1 y 2 se añadieron en una porción 8,71 g de dispersión de siembra 1. Una vez concluidas las alimentaciones 1 y 2 se añadieron 40 g más de agua desionizada. A continuación se neutralizó con 16,3 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso. Se añadieron 10 g más de agua desionizada y después se añadieron con dosificación a 90°C las alimentaciones 3 y 4 en el transcurso de una hora. Después se añadieron 10,8 g de disolución acuosa de emulsionante 3 y 30 g de agua desionizada, se agitó 15 minutos más a 90°C, y seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 59,1 % en peso, un valor de pH de 6, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 52 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 450 mPa.s.

La distribución de tamaños de partícula se representa en la figura 3. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

Alimentación 1: 1737,3 g de una emulsión acuosa de 12,5 g de ácido acrílico, 24,7 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 24,5 g de estireno, 99 g de acrilato de metilo, 100,3 g de metacrilato de metilo y 989 g de acrilato de 2-etilhexilo en agua desionizada, que contiene 58,6 g de disolución de emulsionante 1, 5,6 g de disolución de emulsionante 2 y 8,6 g de disolución de emulsionante 3.

Alimentación 2: 64,3 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso.

Alimentación 3: 18,8 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso.

Alimentación 4: 15 g de una disolución acuosa de hidroximetilsulfonato sódico al 10 % en peso.

4. Ejemplo 2

La obtención se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de que la alimentación contenía adicionalmente 1,5 g de ácido ascórbico.

- 5 La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 58,7 % en peso, un valor de pH de 6, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 46 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 350 mPa.s. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

5. Ejemplo 3

- 10 La obtención se efectuó análogamente al ejemplo 1, con la diferencia de que la dispersión de siembra se añadió durante un intervalo de tiempo de 192 minutos, comenzando 24 minutos tras el comienzo de la alimentación 1. Para la neutralización, en lugar de 16,3 g de disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso se añadieron sucesivamente 12,5 g de hidróxido sódico al 10 % en peso y 7,25 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso.

La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 59,4 % en peso, un valor de pH de 5,5, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 49 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 380 mPa.s.

- 15 La distribución de tamaños de partícula se representa en la figura 4. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

6. Ejemplo 4

- 20 En un reactor de polimerización se dispusieron 13,7 g de dispersión de siembra 2 en 188 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a 85°C. A tal efecto se añadieron 8,02 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso y después de 4 minutos más a 85°C se comenzó con la adición de las alimentaciones 1 y 2, que se añadieron con dosificación en el intervalo de 4 horas con velocidad de alimentación constante. Durante la adición se mantuvo la temperatura en la mezcla de reacción a 85°C. 90 min tras el inicio de las alimentaciones 1 y 2 se añadieron en una porción 24,4 g de dispersión de siembra 1. Una vez concluidas las alimentaciones 1 y 2 se añadieron 40 g más de agua desionizada. A continuación se neutralizó con 16,3 g de una disolución acuosa de amoníaco al 10 % en peso. Se añadieron 10 g más de agua desionizada y después se añadieron con dosificación a 85°C las alimentaciones 3 y 4 en el transcurso de una hora. Después se añadieron 10,8 g de disolución acuosa de emulsionante 3 y 27,6 g de agua desionizada, se agitó 15 minutos más a 85°C, y seguidamente se dejó enfriar a temperatura ambiente. La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 55,9 % en peso, un valor de pH de 6,2, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 59 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 180 mPa.s.

Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

- 35 Alimentación 1: 1894,9 g de una emulsión acuosa de 12,5 g de ácido acrílico, 24,7 g de acrilato de 2-hidroxipropilo, 24,5 g de estireno, 99 g de acrilato de metilo, 100,3 g de metacrilato de metilo y 989 g de acrilato de 2-etilhexilo en agua desionizada, que contiene 58,6 g de disolución de emulsionante 1, 5,6 g de disolución de emulsionante 2 y 8,6 g de disolución de emulsionante 3.

Alimentación 2: 64,3 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % en peso.

Alimentación 3: 18,8 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo al 10 % en peso.

Alimentación 4: 15 g de una disolución acuosa de hidroximetilsulfonato sódico al 10 % en peso.

7. Ejemplo 5

- 40 La obtención se efectuó análogamente al ejemplo 4, con la diferencia de que dispusieron 9,15 g de dispersión de siembra 2, y en lugar de la adición de 24,4 g de dispersión de siembra 1 se añadieron 30,5 g de dispersión de siembra 40 minutos después del comienzo de la alimentación 1.

- 45 La dispersión de polímeros obtenida tenía un contenido en producto sólido de un 55,6 % en peso, un valor de pH de 6,1, y un valor LD (al 0,01 % en peso) de un 69 %. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 170 mPa.s.

Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

8. Ejemplo comparativo 3

5 Dispersión acuosa de adhesivo comercial de un polímero con la composición de monómeros indicada para el ejemplo comparativo 1. La dispersión de polímeros tenía un contenido en producto sólido de un 61,1 % en peso, un valor de pH > 5. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 510 mPa.s. La distribución de tamaños de partícula se representa en la figura 2. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

9. Ejemplo comparativo 4

10 Dispersión acuosa de adhesivo comercial de un polímero con la composición de monómeros indicada para el ejemplo comparativo 1. La dispersión de polímeros tenía un contenido en producto sólido de un 60,9 % en peso, un valor de pH > 5. La temperatura de transición vítrea se situaba en -42°C. La viscosidad se situaba en 550 mPa.s. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} se indican en la tabla 1.

Tabla 1: distribución de tamaños de partícula

Ejemplo	D_{10}	d_{50}	d_{90}	Q
V1	111	317	723	1,92
V2	126	258	626	1,93
1	101	299	318	0,72
2	115	316	334	0,69
3	102	312	333	0,73
4	73	209	228	0,74
5	87	95	208	1,28
V3	101	376	407	0,81
V4	49,3	342	363	0,91
V = ejemplo comparativo				

Control técnico de aplicación

1. Obtención de bandas de ensayo

15 La dispersión a analizar se aplica con una rasqueta en capa fina sobre un papel siliconizado y se seca 3 min a 90°C. La altura de ranura de la rasqueta se selecciona en este caso de modo que para el pegamento desecado resulte una cantidad de aplicación de 19-21 g/m². Sobre el pegamento desecado se coloca una lámina de PE comercial (100 µm, sometida a tratamiento previo corona), y se enrolla de manera compacta con un rodillo manual. El laminado en forma de película obtenido de este modo se corta en bandas de 2,5 cm. Estas bandas se almacenan en clima
20 normalizado al menos 24 h antes del ensayo.

2. Determinación del comportamiento de eflorescencia

La determinación del comportamiento de eflorescencia en el caso de acción de humedad se determinó según el siguiente método.

25 Se sumergieron en un baño de agua bandas de lámina revestida con una anchura de 25 mm, y se determinó el tiempo para una modificación de la apariencia óptica. La turbidez de las bandas se valoró visualmente después de 30 seg, 60 seg, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min y 60 min. La valoración se efectuó según una escala de notas de 0 a 4.

En este caso significa:

0 sin turbidez identificable

1 turbidez muy débil

2 turbidez claramente identificable

3 turbidez fuerte

5 4 turbidez muy fuerte

Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

Tabla 2: comportamiento de eflorescencia

	Ejemplo								
Tiempo [min]	1	2	V1	3	V2	4	5	V3	V4
0,5	0	0	0-1	0	0-1	0	0	0-1	0-1
1	0	0	1	0	1	0	0	1	1
5	0-1	1	2	0-1	1-2	0-1	0	2	2
10	1	1-2	2-3	1	2	0-1	0	3	2-3
20	1	2	3	1	2-3	0-1	0	3	3
30	1-2	2	4	1-2	3-4	1	0	4	4
60	2	2-3	4	2	4	1	0-1	4	4

3. Control de la resistencia a la peladura como medida de la adhesión (en ajuste a FINAT FTM1)

- 10 Tras extracción del papel siliconizado se pegaron las bandas de ensayo laminares de 2,5 cm de anchura con el sustrato a analizar. Condiciones ambientales: 23°C, 50 % de humedad relativa del aire. 1 minuto después del pegado (sustrato polietileno), o bien 24 horas tras el pegado (sustrato polietileno o vidrio), se extrae la banda con ayuda de una máquina de ensayo de tracción en un ángulo de 180° con una velocidad de 300 mm/min. Como resistencia a la peladura se indica la fuerza necesaria en media en N/2,5 cm como valor medio de los resultados de tres ensayos.
- 15

Tabla 3: resistencia a la peladura [N/2,5 cm]

Ejemplo	PE				Vidrio	
	Inmediatamente	Cuadro de ruptura	24 h	Cuadro de ruptura	24 h	Cuadro de ruptura
1	3,6	A	5,7	A	13,1	A/K
2	3,4	A	3,8	A	9,9	A
V1	3,2	A	3,5	A	10,1	A
3	3,6	A	4,9	A	13,8	Au. K

(continuación)

Ejemplo	PE				Vidrio	
	Inmediatamente	Cuadro de ruptura	24 h	Cuadro de ruptura	24 h	Cuadro de ruptura
V2	4,2	A	5,7	A	12,6	A
4	3,4	A	3,8	A	10,1	A
5	4,5	A	4,2	A	11,6	A
V4	2,3	A	3,5	A	16,3	K
A = ruptura de adhesión K = ruptura de cohesión						

4. Control de la adherencia superficial (Loop Tack en ajuste a FINAT FTM9)

- 5 El análisis se efectúa en condiciones ambientales: 23°C, 50 % de humedad relativa del aire. El papel separador se retira de la banda de ensayo. Ambos extremos de la banda de ensayo se doblan hacia dentro a aproximadamente 1 cm de longitud con el lado adhesivo. A partir de las bandas de ensayo, ahora se forma un bucle con el lado adhesivo hacia fuera, se reúnen ambos lados y se sujetan en la pinza superior de una máquina de ensayo de tracción. En la pinza inferior se sujeta el sustrato de ensayo. El bucle de banda adhesiva se mueve con una velocidad de 300 mm/minuto en un ángulo de 90° en sentido de la superficie del sustrato a analizar, de modo que el lado adhesivo de la banda de ensayo se pega con el sustrato sin presión adicional. La máquina de ensayo de tracción se detiene y se conduce hacia arriba inmediatamente con la misma velocidad cuando el borde inferior de la pinza superior se encuentra 40 mm por encima del sustrato.
- 10
- 15 Como Loop Tack se indica la fuerza en media necesaria a tal efecto en N/2,5 cm como valor medio de los resultados de tres ensayos.

Tabla 4: Loop Tack

Ejemplo	Vidrio		PE	
	[N/2,5 cm]	Cuadro de ruptura	[N/2,5 cm]	Cuadro de ruptura
1	10,4	A	6,6	A
2	10,2	A	6,0	A
V1	11,7	A	6,1	A
3	14,2	A	6,6	A
V2	12,6	A	6,5	A
4	10,1	A	6,0	A
5	11,6	A	6,3	A
V4	9,6	A	5,0	A

REIVINDICACIONES

5 1.- Dispersión de polímero acuosa con un contenido en polímero de al menos un 55 % en peso, referido al peso total de la dispersión, donde el polímero está constituido por monómeros M con insaturación etilénica, y presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de -10°C, y donde las partículas de polímero dispersadas presentan una distribución de tamaños de partícula polimodal, presentando al menos un 70 % en peso de partículas de polímero un diámetro de partícula, determinado por centrifugado, por debajo de 350 nm.

2.- Dispersión de polímero acuosa según la reivindicación 1, donde la distribución de tamaños de partícula está caracterizada por un índice de polidispersidad Q de al menos 0,5:

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

10 donde

d_{10} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 10 % en peso de partículas de polímero,

d_{50} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 50 % en peso de partículas de polímero, y

d_{90} representa el diámetro de partícula que no sobrepasa un 90 % en peso de partículas de polímero,

determinándose todos los diámetros de partícula por centrifugado.

15 3.- Dispersión de polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un 10 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula por debajo de 70 nm.

4.- Dispersión de polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde un 10 a un 60 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula en el intervalo de 70 a 180 nm, y un 40 a un 90 % en peso de partículas de polímero presentan un diámetro de partícula en el intervalo de 180 a 350 nm.

20 5.- Dispersión de polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros M, referido a la cantidad total de monómeros M, comprenden al menos un 65 % en peso de acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono.

25 6.- Dispersión de polímero según la reivindicación 5, donde los monómeros M, referido a la cantidad total de monómeros M, comprenden un 0,1 a un 10 % en peso de monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo hidroxialquilo.

7.- Dispersión de polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde el polímero está constituido en al menos un 99 % en peso por monómeros M con insaturación monoetilénica, que comprende:

a) un 65 a un 99,8 % en peso de al menos un monómero a), seleccionado entre acrilatos de alquilo con 2 a 12 átomos de carbono;

30 b) un 0,1 a un 30 % en peso de al menos un monómero b), seleccionado entre acrilato de metilo, metacrilatos de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y monómeros aromáticos de vinilo;

c) un 0,1 a un 10 % en peso de al menos un monómero c), seleccionado entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo hidroxialquilo;

35 d) un 0 a un 5 % en peso de uno o varios monómeros d), seleccionados entre monómeros con insaturación monoetilénica con al menos un grupo ácido.

8.- Dispersión de polímero según una de las reivindicaciones precedentes, con una viscosidad de Brookfield, determinada según DIN EN ISO 3219 (a 20°C, 100 sec⁻¹) no superior a 1,5 Pa.s.

40 9.- Procedimiento para la obtención de una dispersión de polímero acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende la polimerización en emulsión acuosa a través de radicales de los monómeros M con insaturación etilénica, de los que está constituido el polímero, según un procedimiento de adición de monómeros, añadiéndose al menos un 95 % de monómeros a polimerizar, bajo condiciones de polimerización, a un primer polímero de siembra 1

en forma de partículas que se encuentra en el reactor de polimerización, y añadiéndose al menos un polímero de siembra adicional 2 en forma de una dispersión acuosa en el transcurso de la polimerización.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, efectuándose la adición del polímero de siembra cuando un 10 a un 60 % en peso de monómeros a polimerizar se encuentran en el reactor de polimerización.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, empleándose el polímero de siembra 1 en una cantidad de un 0,1 a un 2 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, presentando el polímero de siembra 1 un tamaño de partícula promedio en peso en el intervalo de 10 a 150 nm.

10 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, empleándose el polímero de siembra 2 en una cantidad de un 0,05 a un 2 % en peso, referido a los monómeros a polimerizar.

14.- Empleo de una dispersión de polímero acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8 en composiciones de adhesivo.

15.- Empleo según la reivindicación 14 en composiciones de adhesivo para láminas de material sintético transparentes, en especial para etiquetas de material sintético transparentes.

15 Siguen dos hojas de dibujos.

Figura 1

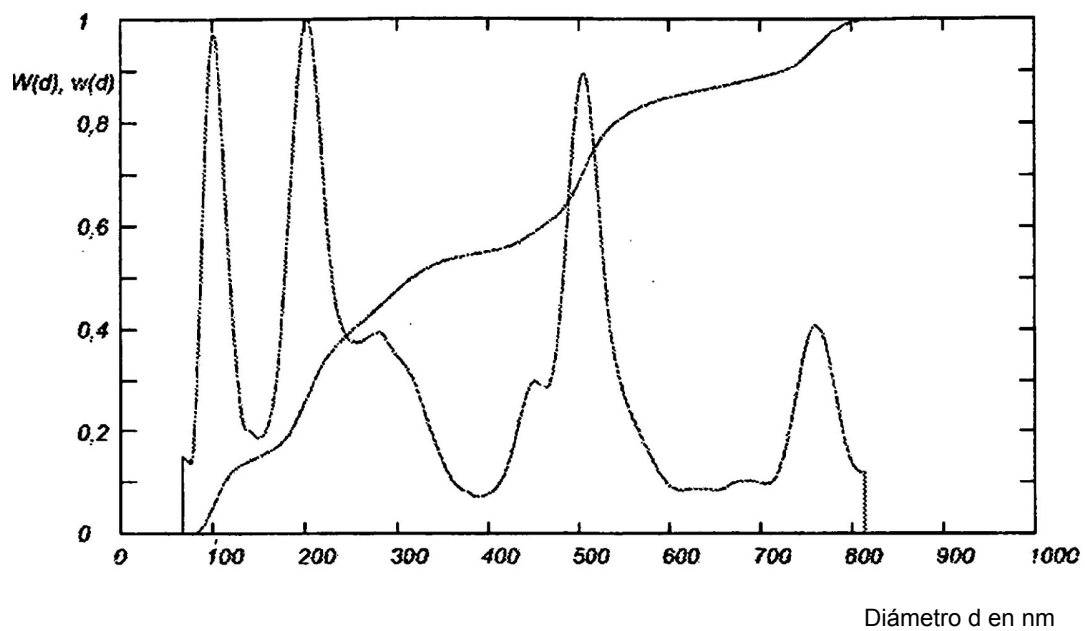


Figura 2

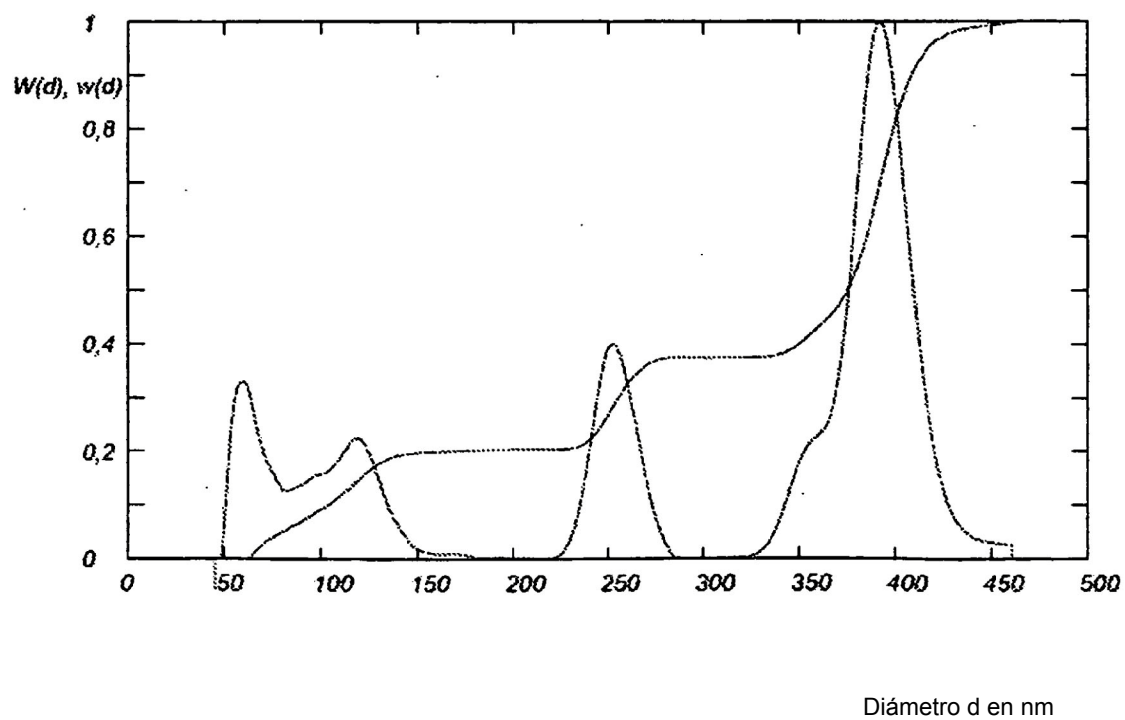


Figura 3

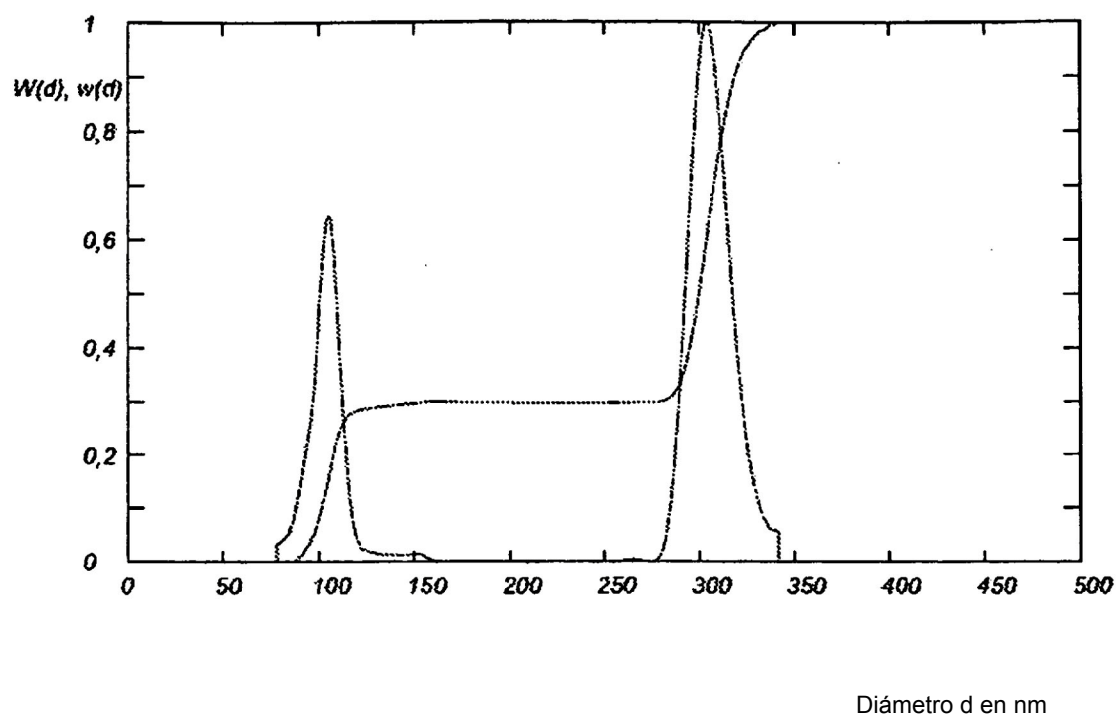


Figura 4

