



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 278 932**

(51) Int. Cl.:  
**C08F 220/18** (2006.01)  
**C09J 133/06** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02744856 .2**  
(86) Fecha de presentación : **11.07.2002**  
(87) Número de publicación de la solicitud: **1409560**  
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

(54) Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia al blanqueamiento por agua de adhesivos sensibles a la presión.**

(30) Prioridad: **13.07.2001 US 305174 P**  
**10.05.2002 US 142455**  
**23.05.2002 US 154081**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

(73) Titular/es: **CYTEC SURFACE SPECIALTIES, S.A.**  
**Square Marie Curie 11**  
**1070 Bruxelles, BE**

(72) Inventor/es: **Chen, Augustin, T.;**  
**Guo, Jong-Shing y**  
**Pernecker, Tibor**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la resistencia al blanqueamiento por agua de adhesivos sensibles a la presión.

## 5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión basados en emulsiones acuosas y a procesos para la preparación de estos adhesivos. Los adhesivos sensibles a la presión de la invención tienen mejor resistencia al blanqueo por agua.

10 Estos adhesivos sensibles a la presión son particularmente adecuados para aplicaciones que requieren que el adhesivo sensible a la presión mantenga la adherencia entre el sustrato y el material base cuando se someten a rociado o inmersión en agua caliente. Se requiere adherencia en agua caliente en aplicaciones, como etiquetas de botellas, en las que estas se someten a rociado con agua caliente en operaciones de lavado. En general, la resistencia  
15 al blanqueo por agua es deseable siempre que un adhesivo sensible a la presión con un sustrato o material base transparente se somete a agua o humedad alta. Ejemplos incluyen etiquetas en los laterales de camiones, señales y botellas.

En la técnica se han descrito métodos de proporcionar emulsiones de látices resistentes al blanqueo por agua para  
20 uso en adhesivos sensibles a la presión. La patente de los Estados Unidos número 5.286.843 describe un proceso para mejorar la resistencia al blanqueo por agua de adhesivos sensibles a la presión que contienen una emulsión acuosa de un látex y iones solubles en agua eliminando los iones solubles en agua y ajustando el pH a por lo menos aproximadamente 6. La patente describe que los iones solubles en agua se pueden eliminar por una serie de técnicas, incluidas centrifugación, diálisis, precipitación y desionización con resinas de intercambio iónico. El método preferido  
25 de eliminar los iones solubles en agua es poner en contacto la emulsión acuosa del látex, el adhesivo sensible a la presión formulado que contiene la emulsión acuosa o los dos con una resina de intercambio iónico. La publicación internacional número WO 97/11996 describe un proceso para preparar emulsiones de látices resistentes al blanqueo por agua caliente útiles en composiciones de adhesivos sensibles a la presión. El proceso implica copolimerizar una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un éster acrilato de alquilo de un alcohol que contiene por lo menos  
30 4 átomos de carbono, por lo menos un comonomero polar y por lo menos un comonomero parcialmente soluble en agua presente en una cantidad de por lo menos aproximadamente 7% en peso. La polimerización se realiza en presencia de por lo menos un tensioactivo no iónico que contiene por lo menos 8 moles de óxido de etileno y por lo menos un tensioactivo aniónico que contiene hasta aproximadamente 10 moles de óxido de etileno. El producto de la polimerización se neutraliza produciéndose una emulsión que tiene un pH mayor que 7 y contiene partículas que  
35 tienen un diámetro medio en volumen de hasta aproximadamente 165 nm. Después de la polimerización se puede añadir un electrolito para estabilizar la opacidad de una película fundida a partir de la emulsión. La publicación internacional número WO 00/61670 describe un proceso para preparar una emulsión acuosa de un látex para uso en adhesivos sensibles a la presión que mantienen la adherencia en entornos de agua caliente además de exhibir mejor resistencia al blanqueo por agua. El proceso implica preparar una emulsión acuosa del látex a partir de una  
40 mezcla de monómeros que consiste esencialmente en por lo menos un acrilato de alquilo que tiene por lo menos 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado y por lo menos un monómero estirénico, realizándose la polimerización en presencia de por lo menos un tensioactivo aniónico y un sistema iniciador de radicales libres del tipo redox. Se indica que la emulsión acuosa del látex preparada de acuerdo con el proceso de WO 00/61670 tiene partículas de polímero con un diámetro medio igual o menor que aproximadamente  
45 100 nm. Ninguna de las patentes/publicaciones antes citadas describe preparar adhesivos sensibles a la presión en los que se use un tensioactivo polimerizable.

Las patentes de los Estados Unidos números 5.928.783 y 6.239.240 describen procesos para preparar polímeros en emulsión acuosa que tienen aplicación como adhesivos sensibles a la presión. Los polímeros se preparan haciendo  
50 reaccionar por lo menos un monómero etilénicamente insaturado y un tensioactivo polimerizable que tiene un resto terminal alilamino. Ninguna de estas patentes describe la preparación de adhesivos sensibles a la presión que tengan mejor resistencia al blanqueo por agua.

La publicación internacional número WO 01/85867 A1 describe adhesivos acuosos sensibles a la presión de enrojecimiento retardado, preparados a partir de una emulsión acuosa de un látex que tiene un tamaño medio de partículas sustancialmente no superior a aproximadamente 100 nm y emulsionada en presencia de un emulsionante reactivo que consiste esencialmente en compuestos de alquilo, alquenilo o fenilo sustituido con aralquilo que tienen por lo menos un sustituyente propenilo, y un sustituyente del tipo de sal polioxialquilensulfonato como los descritos en la patente de los Estados Unidos número 5.332.854. La emulsión acuosa del látex se prepara a partir de una mezcla de monómeros que consiste esencialmente en aproximadamente 50 a aproximadamente 90% en peso de por lo menos un acrilato que tiene por lo menos 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, aproximadamente 5 a aproximadamente 10% en peso de por lo menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o su correspondiente anhídrido y aproximadamente 15 a aproximadamente 40% en peso de por lo menos un monómero estirénico, en el que algo o todo el monómero estirénico puede ser reemplazado por un monómero duro, esto es, un monómero que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor que 30°C, como metacrilato de metilo, acrilato de isobornilo, acetato de vinilo, etc.

## Resumen de la invención

Un objeto de esta invención es proporcionar composiciones de adhesivos sensibles a la presión ("PSA") que tienen mejor resistencia al blanqueo por agua. Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso para preparar adhesivos sensibles a la presión que tienen mejor resistencia al blanqueo por agua.

Estos y otros objetos se consiguen en la invención que se describe a continuación con más detalles no limitativos.

De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para preparar un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua, proceso que comprende:

(a) poner en contacto agua, una cantidad eficaz de un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla;

(b) añadir en continuo monómeros y, opcionalmente, agua a la mezcla y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de un látex, en el que durante la polimerización de la emulsión se añade iniciador adicional de la polimerización y en el que los monómeros, opcionalmente preformados en forma de preemulsión acuosa polimerizable, comprenden (i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos, (ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona o mezclas de los mismos, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, en el que porcentaje en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) se basan en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii); y

(c) ajustar el pH de la emulsión del látex a un valor de 6,5 a 9 con una base adecuada;

en el que la cantidad eficaz de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la mezcla es la cantidad necesaria para producir el adhesivo sensible a la presión que tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 200 nm.

También de acuerdo con la invención, se proporcionan composiciones de adhesivos sensibles a la presión que tienen mayor resistencia al blanqueo por agua y que comprenden un polímero en emulsión acuosa, comprendiendo el polímero el producto de la reacción de polimerización de una emulsión acuosa polimerizable que comprende: (i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos, (ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinilpirrolidona o mezclas de los mismos, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, en el que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) y en el que, después de la polimerización, se ajusta el pH del polímero a un valor de 6,5 a 9 y el tamaño medio de partículas del polímero es igual o menor que 200 nm.

En el proceso de la invención se incluye opcionalmente la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico  $C_2$  a  $C_{10}$  a la emulsión de látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%. La invención también proporciona opcionalmente adhesivos sensibles a la presión en los que el producto de la reacción de polimerización comprende además un éster vinílico de un ácido carboxílico  $C_2$  a  $C_{10}$  que se añade al producto de la reacción de polimerización después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%.

## Descripción detallada de la invención

Esta invención proporciona adhesivos sensibles a la presión en emulsión acuosa útiles en la producción de productos tales como etiquetas, calcomanías, etc, particularmente material base de etiquetas y calcomanías, que son transparentes al menos parcialmente y que, durante su uso, están sometidos a agua o humedad alta. Los adhesivos sensibles a la presión de la invención son particularmente útiles en aplicaciones de etiquetas de botellas en las que las botellas etiquetadas se someten a entornos de agua caliente.

Los adhesivos sensibles a la presión de la invención exhiben mejor resistencia al blanqueo por agua. El grado de blanqueo por agua puede ser determinado visualmente o por espectroscopia ultravioleta/visible midiendo la absorbancia en función del tiempo. De acuerdo con la presente memoria, los PSA de la invención tienen un nivel aceptable de

blanqueo de la película de PSA por agua cuando (a) el incremento de la absorbancia es menor que 0,2, preferiblemente menor que 0,05, después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente (determinado por espectroscopia ultravioleta/visible) y/o (b) no hay cambio visible después de 30 minutos de inmersión en agua a 88°C.

5 Una primera realización de la invención se refiere a un proceso para preparar un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua y que comprende: (i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos; (ii) por lo menos 10 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo; (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinilpirrolidona o mezclas de los mismos, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, en el que los 15 porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) y en el que, después de la polimerización, se ajusta el pH del polímero a un valor de 6,5, proceso que comprende:

(a) poner en contacto agua, una cantidad eficaz de un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una 20 mezcla,

(b) añadir en continuo la preemulsión a la mezcla de (a) para polimerizar la preemulsión y formar una emulsión de un látex, en el que durante la polimerización de la preemulsión se añade iniciador adicional de la polimerización, y 25

(c) ajustar el pH de la emulsión del látex a un valor de 6,5 a 9 con una base adecuada;

en el que la cantidad eficaz de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la mezcla de (a) es la cantidad necesaria para producir un adhesivo sensible a la presión que tiene un tamaño medio de partículas igual o 30 menor que 200 nm, preferiblemente igual o menor que 100 nm.

Una segunda realización de la invención se refiere a un proceso para preparar un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua, proceso que comprende:

35 (a) poner en contacto agua, una cantidad eficaz de un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,

40 (b) añadir en continuo a la mezcla monómeros y, opcionalmente, agua adicional y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de un látex, en el que durante la polimerización se añade iniciador adicional de la polimerización y en el que los citados monómeros, opcionalmente preformados en forma de preemulsión acuosa, comprenden: (i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos 45 de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos, (ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona o mezclas de los mismos, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en 50 agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, en el que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) añadidos a la mezcla, y

(c) ajustar el pH de la emulsión del látex a un valor de 6,5 a 9 con una base adecuada; 55

en el que la cantidad eficaz de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la mezcla es la cantidad necesaria para producir un adhesivo sensible a la presión que tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 200 nm, preferiblemente igual o menor que 100 nm.

60 Los monómeros hidrófobos que se pueden emplear de acuerdo con la invención incluyen mezclas de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico. Los grupos alquilo del acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo son preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados que tienen 4 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente 4 a 10 átomos de carbono y lo más preferiblemente 4 a 8 átomos de 65 carbono. Ejemplos de acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, acrilato de isooctilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de 2-metilbutilo, acrilato de isoamilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo, etc., solos o como mezclas de dos o más de ellos. Ejemplos de monómeros estirénicos adecuados incluyen, pero sin carácter

## ES 2 278 932 T3

limitativo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, viniltolueno, terc-butilestireno, dimetilestireno, etc., solos o como mezclas de dos o más de ellos.

Los acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo actualmente preferidos como monómeros hidrófobos son acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos. El monómero estirénico actualmente preferido es estireno.

La cantidad de monómeros hidrófobos, basada en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii), es preferiblemente 70 a 90% en peso, más preferiblemente aproximadamente 75 a aproximadamente 85% en peso.

La cantidad de monómero estirénico empleado en la invención se puede expresar convenientemente como porcentaje en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos. La cantidad de monómero estirénico es hasta 30% en peso, preferiblemente 5 a 30% en peso y más preferiblemente 10 a 20% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos.

Los monómeros hidrófilos que se pueden emplear de acuerdo con la invención son monómeros copolimerizables con el monómero hidrófobo y solubles en agua. Los monómeros hidrófilos se seleccionan de ácidos monocarboxílicos monoolefínicos, ácidos dicarboxílicos monoolefínicos y mezclas de los mismos.

Ejemplos de monómeros hidrófilos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido acrílico oligomérico y mezclas de los mismos. Los ácidos actualmente preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico y mezclas de los mismos.

La cantidad de monómeros hidrófilos, basada en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii), es por lo menos 1% en peso, preferiblemente 2 a 10% en peso, más preferiblemente 3 a 10% en peso y lo más preferiblemente 4 a 8% en peso.

Los monómeros parcialmente hidrófilos que se pueden emplear de acuerdo con la invención incluyen ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona y mezclas de los mismos. Los monómeros parcialmente hidrófilos también se denominan monómeros parcialmente solubles en agua.

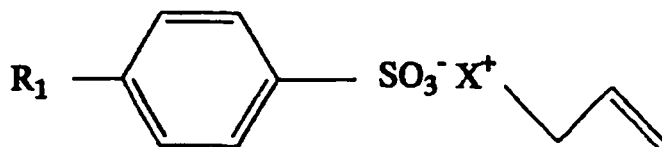
Ejemplos de monómeros parcialmente hidrófilos adecuados incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, N-vinil-2-pirrolidona y mezclas de los mismos. Los monómeros parcialmente hidrófilos actualmente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo y mezclas de los mismos, siendo actualmente el más preferido el acrilato de metilo.

La cantidad de monómeros parcialmente hidrófilos, basada en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii), es por lo menos 5% en peso, preferiblemente 5 a 20% en peso, más preferiblemente 5 a 18% en peso y lo más preferiblemente 10 a 16% en peso.

Los tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua que tienen un resto terminal alilamino y que se pueden emplear de acuerdo con la invención incluyen los tensioactivos polimerizables descritos en las patentes de los Estados Unidos números 5.928.783 y 6.239.240. Preferiblemente los tensioactivos polimerizables de la invención contienen una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de -R o un grupo que tiene la fórmula  $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ , en los que R es un grupo alquilo o un grupo alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 15. La porción hidrófila y la porción hidrófoba están unidas por medio de un enlace covalente. Para preparar los polímeros de la invención se pueden usar combinaciones de estos tensioactivos polimerizables. Los tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua que tienen un resto terminal alilamino, útiles en la invención, se pueden conseguir comercialmente de Stepan Company bajo la marca comercial registrada Polystep® NMS.

Tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua que tienen un grupo terminal alilamino y son adecuados en la presente invención incluyen los siguientes ejemplos.

Un tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamino de un alquilbencenosulfonato, que tiene la fórmula



en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, y  $\text{X}^+$  se selecciona de  $\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}_4$  y  $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$ , en los que  $R_4$  y  $R_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo

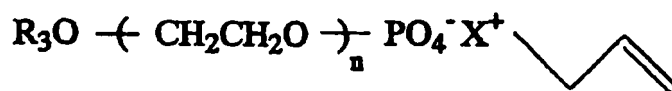
o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Preferiblemente X<sup>+</sup> es N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>. Un ejemplo de tensioactivo polimerizable de este tipo es una sal de alilamino de dodecylbencenosulfonato.

Otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamino de un (alquil éter)-sulfato, que tiene la fórmula



en la que R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 15, y X<sup>+</sup> se selecciona de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> y N<sup>+</sup>HR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en los que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Preferiblemente X<sup>+</sup> es de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>. Un ejemplo de tensioactivo polimerizable de este tipo es una sal de alilamino de laurethsulfato.

Otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamino de un éster fosfato, que tiene la fórmula



en la que R<sub>3</sub> es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 15, y X<sup>+</sup> se selecciona de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> y N<sup>+</sup>HR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en los que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Preferiblemente X<sup>+</sup> es de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>. Un ejemplo de tensioactivo polimerizable de este tipo es una sal de alilamino de un éster nonilfenol-etoxilato (9 moles de EO)-fosfato.

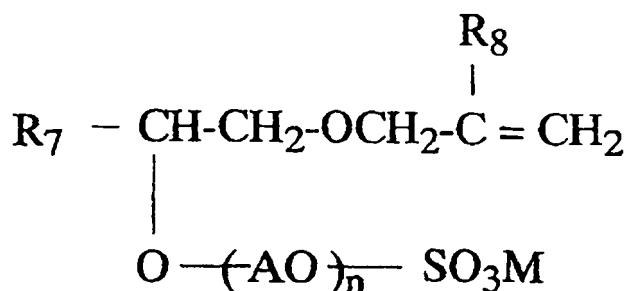
También otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula



en la que en la que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, y X<sup>+</sup> se selecciona de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> y N<sup>+</sup>HR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en los que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Preferiblemente X<sup>+</sup> es de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>.

Las sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos que se pueden emplear como tensioactivos polimerizables solubles en agua o dispersables en agua de acuerdo con la invención incluyen los descritos en la patente japonesa número JP 2596441 B2 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.).

Sales polioxalquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos adecuados incluyen compuestos que tienen la fórmula



en la que R<sub>7</sub> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono y más preferiblemente 10 a 12 átomos de carbono, R<sub>8</sub> es hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, A es un grupo alquilen sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono, n es cero o un número entero de 1

a aproximadamente 200, preferiblemente de 2 a aproximadamente 100, más preferiblemente de 2 a aproximadamente 30, y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino. Ejemplos de restos alcanolamino incluyen monoetanolamino, trietanolamino, etc.

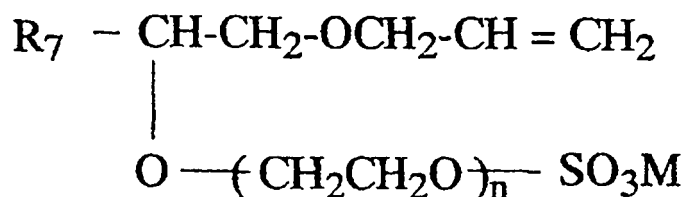
5 Grupos alquilenos A adecuados sustituidos o no sustituidos incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, butileno e isobutileno. El grupo polioxialquilen  $[-(AO)_n-]$  puede ser un homopolímero, un polímero de bloques, un polímero al azar o una mezcla de los mismos.

10 Los polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos de la invención se pueden preparar de acuerdo con los métodos descritos en la patente japonesa número JP 2596441 B2.

Un grupo actualmente preferido de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos son compuestos que tienen la fórmula

15

20



25

30

en la que en la que  $R_7$  es un grupo alquilo que contiene 8 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 12 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a aproximadamente 200, preferiblemente de 2 a aproximadamente 100, más preferiblemente de 2 a aproximadamente 30, y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino. Compuestos más preferidos son aquellos en los que  $R_7$  es un grupo decilo o dodecilo, n es 5 a 10 y M es  $NH_4$ , como los compuestos disponibles de Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (Tokio, Japón) bajo la marca comercial registrada Hitenol® KH.

35

La cantidad total de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua utilizado en el proceso, por ejemplo, añadido en las etapas (a) y (b) del proceso, basada en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii), es 0,1 a 5% en peso, preferiblemente 0,5 a 2% en peso.

40

45

La cantidad de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua añadido a la mezcla de agua, tensioactivo polimerizable e iniciador de la polimerización es la cantidad eficaz para producir una emulsión de látex que tenga partículas con un tamaño medio igual o menor que 200 nm, preferiblemente igual o menor que 100 nm. La cantidad eficaz necesaria para obtener el tamaño requerido de partículas dependerá de condiciones operativas conocidas en la técnica que afectan al tamaño de partículas, incluidas agitación (cizallamiento), viscosidad, etc. El resto del tensioactivo polimerizable se añade con los monómeros (i), (ii) y (iii). En una realización preferida de la invención, la cantidad de tensioactivo polimerizable añadido a la mezcla de agua, tensioactivo polimerizable e iniciador de la polimerización es por lo menos aproximadamente 20% en peso de la cantidad total de tensioactivo polimerizable añadido en las etapas (a) y (b). En la realización preferida de la invención, la cantidad de tensioactivo polimerizable añadido con los monómeros (i), (ii) y (iii) es menor que aproximadamente 80% en peso de la cantidad total de tensioactivo polimerizable añadido en las etapas (a) y (b).

50

55

60

El o los procesos de la invención utilizan también por lo menos un iniciador de la polimerización soluble en agua. Se puede usar cualquier iniciador de la polimerización soluble en agua convencional que normalmente sea aceptable para la polimerización en emulsión de monómeros acrilatos; estos iniciadores de la polimerización son bien conocidos en la técnica. La concentración típica de iniciadores de la polimerización solubles en agua es 0,01 a 1% en peso, preferiblemente 0,01 a 0,5% en peso, del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) cargados en la preemulsión. Los iniciadores de la polimerización solubles en agua se pueden usar solos o combinados con uno o más agentes reductores convencionales, como bisulfitos, metabisulfitos, ácido ascórbico, formaldehído-sulfoxilato sódico, sulfato ferrosoamónico o etilendiamintetraacetato férrico, etc. Iniciadores de la polimerización solubles en agua que se pueden emplear de acuerdo con la invención incluyen persulfatos, peróxidos, azocompuestos, etc., solubles en agua y mezclas de los mismos. Ejemplos de iniciadores solubles en agua incluyen persulfatos (por ejemplo, persulfato potásico y persulfato sódico), peróxidos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno e hidropéroxido de terc-butilo) y azocompuestos [por ejemplo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico), V-501, de Wako Chemicals]. Los iniciadores de la polimerización solubles en agua actualmente preferidos son los persulfatos, particularmente el persulfato potásico.

65

La polimerización puede ser iniciada por cualquier método convencional conocido por los expertos en la técnica, como aplicación de calor o radiación. El método de iniciación dependerá del iniciador de la polimerización soluble en agua usado y será evidente a los expertos en la técnica.

El iniciador de la polimerización soluble en agua puede ser añadido a la reacción de polimerización de cualquier manera conocida en la técnica. Actualmente se prefiere añadir una porción del iniciador a la carga inicial del reactor que comprende agua, una cantidad eficaz del tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua y una cantidad inicial del iniciador de la polimerización. El resto del iniciador de la polimerización puede ser añadido en continuo o en incrementos durante la polimerización en emulsión. Actualmente se prefiere añadir en incrementos el resto del iniciador.

Después de la polimerización, se ajusta el pH de la emulsión del látex poniendo en contacto ésta con una base adecuada en la cantidad necesaria para subir el pH a un valor de 6,5 a 9, preferiblemente de 7 a 8. Ejemplos de bases adecuadas para ajustar el pH de la emulsión del látex incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxido amónico, aminas, etc., y mezclas de los mismos. La base actualmente preferida para uso en la invención es hidróxido amónico.

La emulsión del látex tiene típicamente un contenido de sólidos de 40 a 70% en peso, preferiblemente de 45 a 55% en peso y más preferiblemente de 46 a 48% en peso.

En una realización opcional, pero actualmente preferida, de la invención, los procesos de la invención comprenden además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático  $C_2$  a  $C_{12}$  a la emulsión del látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95% y más preferiblemente mayor que 97%. Típicamente, esto se puede realizar en los procesos de la invención añadiendo el éster vinílico a la emulsión del látex después de haberse completado la adición de los monómeros (i), (ii) y (iii).

Ejemplos de ésteres vinílicos adecuados para uso en los procesos de la invención incluyen, pero sin carácter limitativo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, los ésteres vinílicos de neoácidos (disponibles de Resolution Performance Products bajo la marca comercial registrada VeoVa®), etc., y mezclas de los mismos. Los ésteres vinílicos preferidos son los que tienen una reactividad similar a la reactividad del tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua.

La cantidad de éster vinílico añadido a la emulsión del látex es 0,1 a 1% en peso, preferiblemente 0,2 a 0,8% en peso, del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) cargados en la polimerización.

Si se usa un éster vinílico en los procesos de la invención, se prefiere actualmente añadir iniciador adicional de la polimerización en el tiempo de adición del éster vinílico.

La reacción de polimerización se puede realizar en cualquier reactor convencional capaz de realizar una polimerización en emulsión.

La polimerización se puede realizar a una temperatura típica de polimerizaciones en emulsión. La polimerización se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 50 a 95°C, preferiblemente en el intervalo de 60 a 85°C.

El tiempo de polimerización es el tiempo necesario para conseguir la conversión deseada basada en las otras condiciones de reacción, por ejemplo, perfil de temperatura, componentes de la reacción, por ejemplo, monómeros, iniciador, etc. El tiempo de polimerización será fácilmente evidente a los expertos en la técnica.

Una tercera realización de la invención se refiere a composiciones de adhesivos sensibles a la presión que tienen mejor resistencia al blanqueo por agua y que comprenden un polímero en emulsión acuosa, comprendiendo el polímero el producto de la reacción de polimerización de una emulsión acuosa polimerizable que comprende: (i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos, (ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona o mezclas de los mismos, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, polioxilalquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, en el que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) y en el que, después de la polimerización, se ajusta el pH del polímero a un valor de 6,5 a 9 y el tamaño medio de las partículas del polímero es igual o menor que 200 nm, preferiblemente igual o menor que 100 nm.

En una realización opcional, pero actualmente preferida, de la invención, las composiciones de PSA de la invención comprenden además un éster vinílico de un ácido carboxílico alifático  $C_2$  a  $C_{12}$ , añadiéndose el éster vinílico a la emulsión del látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95% y más preferiblemente mayor que 97%.

**Ejemplos***Abreviaturas y origen de los materiales*

|    |                    |                                                                                       |
|----|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | 2-EHA              | Acrilato de 2-etilhexilo; Ashland Inc.                                                |
|    | S                  | Estireno; Shell Chemicals LP                                                          |
|    | MA                 | Acrilato de metilo; Ashland Inc.                                                      |
| 10 | AA                 | Ácido acrílico; Ashland Inc.                                                          |
|    | MMA                | Ácido metacrílico; Ashland Inc.                                                       |
| 15 | PPS                | Persulfato potásico; Sigma-Aldrich Co.                                                |
|    | NH <sub>4</sub> OH | Hidróxido amónico (28%); Sigma-Aldrich Co.                                            |
| 20 | Mylar              | Película de poliéster; DuPont                                                         |
|    | Hitenol KH-05      | Polioxietilen-1-(aliloximetil) alquil éter-sulfato; (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.) |
|    | Polystep NMS-5     | Laureth-3-sulfato de alilamonio; Stepan Company                                       |

25

Ejemplo 1

30 En un reactor de vidrio de 2 litros, con camisa exterior y equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador de dos paletas, se preparó un látex de copolímero de acrilato-estireno. Se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 122,8 g de agua, 307,34 g de 2-EHA, 70 g de S, 65,68 g de MA, 9,56 g de MAA y 13,4 g de AA con 4,28 g de Hitenol KH-05. Se cargó el reactor con 296,72 g de agua, 1,8 g de PPS y 1,47 g de Hitenol KH-05. Por separado, se preparó una solución de 72,12 g de PPS en agua (concentración 2,86% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 78°C, se añadieron 6 g de la solución de PPS y se inició la adición de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 3,03 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente la carga de la polimerización a 240 rpm. Cada 20 minutos y durante un período de 220 minutos se añadieron al reactor 6 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la carga final de la solución de PPS, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante 60 minutos adicionales.

40 El látex tenía 48,63% de sólidos. El porcentaje en peso de sólidos se determinó colocando una cantidad conocida del látex en un bote previamente pesado de aluminio, secando a 150°C durante 60 minutos, pesando de nuevo el bote y calculando el contenido de sólidos. El tamaño medio de partículas fue 70 nm, medido usando un analizador de distribución de tamaños por difracción de rayos láser Horiba modelo LA-910. El pH fue 2,24, medido usando un pHmetro Orion modelo 250. Después se neutralizó el látex con NH<sub>4</sub>OH hasta un pH de 7,02. La viscosidad Brookfield fue 3.620 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

50 El látex neutralizado se recubrió por aplicación directa sobre una película de Mylar de 0,0254 mm. La película se secó al aire durante 10 minutos y después por calentamiento a 90°C durante 5 minutos. La película de Mylar recubierta se estratificó con una cubierta desprendible (recubrimiento directo). Para ensayos de inmersión en agua/blanqueo por agua, se quitaron las cubiertas desprendibles exponiendo así las superficies del polímero a agua. Para determinar la absorbancia se usó espectroscopia ultravioleta/visible usando un espectrofotómetro ultravioleta-visible Cintra 40. La película de Mylar recubierta (material base) se colocó en una cubeta que se llenó con agua en el tiempo t = 0. Se midió la absorbancia y se siguió durante 24 horas a 400 nm (temperatura ambiente). El incremento final de la absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0,001.

55

Ejemplo 2

60 En un reactor de vidrio de 2 litros, con camisa exterior y equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador de dos paletas, se preparó un látex de copolímero de acrilato-estireno. Se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 122,8 g de agua, 307,34 g de 2-EHA, 70 g de S, 65,68 g de MA, 9,56 g de MAA y 13,4 g de AA con 9,27 g de Polystep NMS-7. Se cargó el reactor con 296,72 g de agua, 1,8 g de PPS y 3 g de Polystep NMS-7. Por separado, se preparó una solución de 72,12 g de PPS en agua (concentración 2,86% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 78°C, se añadieron 6 g de la solución de PPS y se inició la adición de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 3,03 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente la carga de la polimerización a 240 rpm. Cada 20 minutos y durante un período de 220 minutos se añadieron al reactor 6 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la carga final de la solución de PPS, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante 60 minutos adicionales.

## ES 2 278 932 T3

El látex final tenía 47,78% de sólidos. El porcentaje en peso de sólidos se determinó colocando una cantidad conocida del látex en un bote previamente pesado de aluminio, secando a 150°C durante 60 minutos, pesando de nuevo el bote y calculando el contenido de sólidos. El tamaño medio de partículas fue 82 nm, medido usando un analizador de distribución de tamaños por difracción de rayos láser Horiba modelo LA-910. El pH fue 2,24, medido usando un pH-metro Orion modelo 250. Después se neutralizó el látex con NH<sub>4</sub>OH hasta un pH de 6,91. La viscosidad Brookfield fue 3.980 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

El látex neutralizado se recubrió por aplicación directa sobre una película de Mylar de 0,0254 mm. La película se secó al aire durante 10 minutos y después por calentamiento a 90°C durante 5 minutos. La película de Mylar recubierta se estratificó con una cubierta desprendible (recubrimiento directo). Para ensayos de inmersión en agua/blanqueo por agua, se quitaron las cubiertas desprendibles exponiendo así las superficies del polímero a agua. Para determinar la absorbancia se usó espectroscopia ultravioleta/visible usando un espectrofotómetro ultravioleta-visible Cintra 40. La película de Mylar recubierta (material base) se colocó en una cubeta que se llenó con agua en el tiempo  $t = 0$ . Se midió la absorbancia y se siguió durante 24 horas a 400 nm (temperatura ambiente). El incremento final de la absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0,001.

### Ejemplo 3

En un reactor de vidrio de 2 litros, con camisa exterior y equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador de dos paletas, se preparó un látex de copolímero de acrilato-estireno. Se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 122,8 g de agua, 271,4 g de 2-EHA, 116,5 g de S, 57,55 g de MA, 8,2 g de MAA y 12,35 g de AA con 4,28 g de Hitenol KH-05. Se cargó el reactor con 296,72 g de agua, 1,8 g de PPS y 1,47 g de Hitenol KH-05. Por separado, se preparó una solución de 72,12 g de PPS en agua (concentración 2,86% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 78°C, se añadieron 6 g de la solución de PPS y se inició la adición de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 3,03 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente la carga de la polimerización a 240 rpm. Cada 20 minutos y durante un período de 220 minutos se añadieron al reactor 6 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la carga final de la solución de PPS, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante 60 minutos adicionales.

El látex tenía 49,3% de sólidos. El porcentaje en peso de sólidos se determinó colocando una cantidad conocida del látex en un bote previamente pesado de aluminio, secando a 150°C durante 60 minutos, pesando de nuevo el bote y calculando el contenido de sólidos. El tamaño medio de partículas fue 80 nm, medido usando un analizador de distribución de tamaños por difracción de rayos láser Horiba modelo LA-910. El pH fue 2,21, medido usando un pH-metro Orion modelo 250. Después se neutralizó el látex con NH<sub>4</sub>OH hasta un pH de 6,98. La viscosidad Brookfield fue 8.800 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

El látex neutralizado se recubrió por aplicación directa sobre una película de Mylar de 0,0254 mm. La película se secó al aire durante 10 minutos y después por calentamiento a 90°C durante 5 minutos. La película de Mylar recubierta se estratificó con una cubierta desprendible (recubrimiento directo). Para ensayos de inmersión en agua/blanqueo por agua, se quitaron las cubiertas desprendibles exponiendo así las superficies del polímero a agua. Para determinar la absorbancia se usó espectroscopia ultravioleta/visible usando un espectrofotómetro ultravioleta-visible Cintra 40. La película de Mylar recubierta (material base) se colocó en una cubeta que se llenó con agua en el tiempo  $t = 0$ . Se midió la absorbancia y se siguió durante 24 horas a 400 nm (temperatura ambiente). El incremento final de la absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0,001.

### Ejemplo 4

En un reactor de vidrio de 2 litros, con camisa exterior y equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador de dos paletas, se preparó un látex de copolímero de acrilato-estireno. Se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 122,8 g de agua, 343,75 g de 2-EHA, 23,3 g de S, 72,93 g de MA, 10,39 g de MAA y 15,61 g de AA con 4,28 g de Hitenol KH-05. Se cargó el reactor con 296,72 g de agua, 1,8 g de PPS y 1,47 g de Hitenol KH-05. Por separado, se preparó una solución de 72,12 g de PPS en agua (concentración 2,86% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 78°C, se añadieron 6 g de la solución de PPS y se inició la adición de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 3,03 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente la carga de la polimerización a 240 rpm. Cada 20 minutos y durante un período de 220 minutos se añadieron al reactor 6 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la carga final de la solución de PPS, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante 60 minutos adicionales.

El látex tenía 49% de sólidos. El porcentaje en peso de sólidos se determinó colocando una cantidad conocida del látex en un bote previamente pesado de aluminio, secando a 150°C durante 60 minutos, pesando de nuevo el bote y calculando el contenido de sólidos. El tamaño medio de partículas fue 86 nm, medido usando un analizador de distribución de tamaños por difracción de rayos láser Horiba modelo LA-910. El pH fue 2,24, medido usando un pH-metro Orion modelo 250. Después se neutralizó el látex con NH<sub>4</sub>OH hasta un pH de 6,99. La viscosidad Brookfield fue 9.950 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

## ES 2 278 932 T3

El látex neutralizado se recubrió por aplicación directa sobre una película de Mylar de 0,0254 mm. La película se secó al aire durante 10 minutos y después por calentamiento a 90°C durante 5 minutos. La película de Mylar recubierta se estratificó con una cubierta desprendible (recubrimiento directo). Para ensayos de inmersión en agua/blanqueo por agua, se quitaron las cubiertas desprendibles exponiendo así las superficies del polímero a agua. Para determinar la absorbancia se usó espectroscopia ultravioleta/visible usando un espectrofotómetro ultravioleta-visible Cintra 40. La película de Mylar recubierta (material base) se colocó en una cubeta que se llenó con agua en el tiempo  $t = 0$ . Se midió la absorbancia y se siguió durante 24 horas a 400 nm (temperatura ambiente). El incremento final de la absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua, proceso que comprende:

(a) poner en contacto agua, una cantidad eficaz de un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla;

(b) añadir en continuo monómeros y, opcionalmente, agua a la citada mezcla y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de un látex, en el que durante la polimerización de la emulsión se añade iniciador adicional de la polimerización y en el que los citados monómeros, opcionalmente preformados en forma de preemulsión acuosa polimerizable, comprenden:

(i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos,

(ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo,

(iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona o mezclas de los mismos, y

(iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos,

en el que porcentaje en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) se basan en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii);

y

(c) ajustar el pH de la emulsión del látex a un valor de 6,5 a 9 con una base adecuada;

en el que la citada cantidad eficaz de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la citada mezcla es la cantidad necesaria para producir el citado adhesivo sensible a la presión que tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 200 nm.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de monómero (i) en la citada preemulsión es 70 a 90% en peso.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado adhesivo sensible a la presión tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 100 nm.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los monómeros (i), (ii) y (iii) se añaden en forma de preemulsión acuosa y en el que el citado monómero estirénico es estireno.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado monómero (ii) se selecciona de un ácido monocarboxílico monoolefínico, un ácido dicarboxílico monoolefínico o mezclas de los mismos.

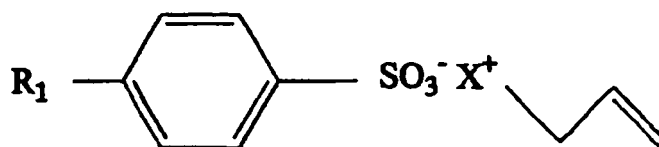
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado monómero (iii) se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad total de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua añadido en las etapas (a) y (b) es 0,1 a 5% en peso del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada preemulsión.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cantidad de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la citada mezcla de la etapa (b) es por lo menos 20% en peso de la cantidad total de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua añadido en las etapas (a) y (b).

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable tiene una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de -R o un grupo que tiene la fórmula  $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ , en los que R es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un alquilbencenosulfonato, que tiene la fórmula

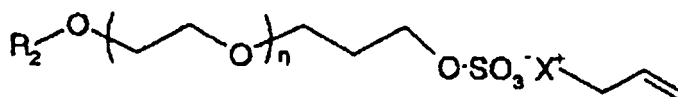


en la que

$\text{R}_1$  es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y

$\text{X}^+$  se selecciona de  $\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}_4$  o  $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$ , en los que  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un (alquil éter)-sulfato, que tiene la fórmula



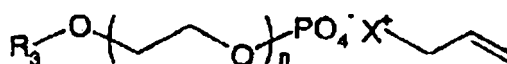
en la que

$\text{R}_2$  es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono,

$n$  es un número entero de 2 a 100, y

$\text{X}^+$  se selecciona de  $\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}_4$  o  $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$ , en los que  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un éster fosfato, que tiene la fórmula



en la que

$\text{R}_3$  es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono,

$n$  es un número entero de 2 a 100, y

$\text{X}^+$  se selecciona de  $\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}_4$  o  $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$ , en los que  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula

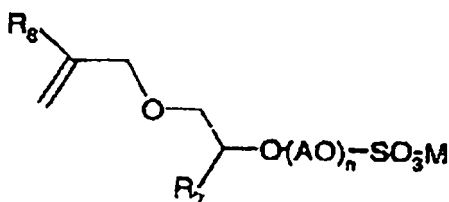


en la que

$\text{R}_6$  es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, y

$\text{X}^+$  se selecciona de  $\text{N}^+\text{H}_3$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2\text{R}_4$  o  $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$ , en los que  $\text{R}_4$  y  $\text{R}_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que citado tensioactivo polimerizable es una sal polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter-sulfato, que tiene la fórmula



en la que

$\text{R}_7$  es un grupo alquilo que contiene 8 a 30 átomos de carbono,

$\text{R}_8$  es hidrógeno o metilo,

A es un grupo alquilenos sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono,

n es cero o un número entero de 1 a 200, y

M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad total añadida del citado iniciador de la polimerización es 0,01 a 0,5% en peso del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada preemulsión.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$  a la citada emulsión de látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{12}$  a la citada emulsión de látex después de que se haya completado la adición de monómeros o de la preemulsión opcional.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los monómeros (i), (ii) y (iii) no se añaden en forma de preemulsión acuosa y en el que el citado monómero (i) es por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquímica contiene por lo menos 4 átomos de carbono.

19. Un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua y que comprende un polímero en emulsión acuosa, comprendiendo el citado polímero el producto de la reacción de polimerización de una emulsión acuosa polimerizable que comprende:

(i) una mezcla de monómeros hidrófobos de por lo menos un éster acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquímica del alcohol es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un monómero estirénico, en el que el monómero estirénico constituye hasta 30% en peso de la mezcla total de monómeros hidrófobos,

(ii) por lo menos 1% en peso de por lo menos un monómero hidrófilo,

(iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un monómero parcialmente hidrófilo seleccionado de ésteres acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo de un alcohol en el que la porción alquímica del alcohol tiene 1 a 2 átomos de carbono, N-vinil-2-pirrolidona o mezclas de los mismos, y

(iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, sales polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres-sulfatos o mezclas de los mismos,

en el que porcentaje en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) se basan en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada preemulsión y en el que, después de la citada polimerización, el pH del citado polímero se ajusta a un valor de 6,5 a 9 y el tamaño medio de partículas del citado polímero es igual o menor que 200 nm.

20. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que la cantidad de monómero (i) en la citada emulsión es 70 a 90% en peso.

21. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado adhesivo sensible a la presión tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 100 nm.

22. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado monómero (i) es por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol en el que la porción alquílica contiene por lo menos 4 átomos de carbono.

23. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado monómero (ii) se selecciona de un ácido monocarboxílico monoolefínico, un ácido dicarboxílico monoolefínico o mezclas de los mismos.

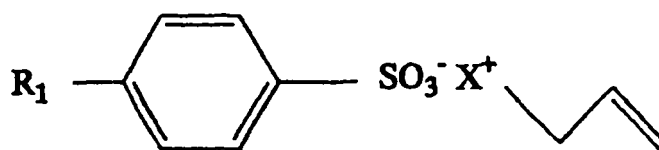
24. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado monómero (iii) se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

25. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que la cantidad total de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua presente durante la polimerización es 0,1 a 5% en peso del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada emulsión.

26. La composición de acuerdo con la reivindicación 25, en la que la cantidad de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua añadido con los citados monómeros (i), (ii) y (iii) es menor que 80% en peso de la cantidad total de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua presente durante la polimerización.

27. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable tiene una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de -R o un grupo que tiene la fórmula  $RO-(CH_2CH_2O)_n-$ , en los que R es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100.

28. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un alquilbencenosulfonato, que tiene la fórmula

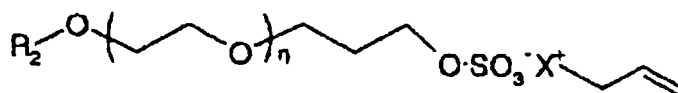


en la que

R<sub>1</sub> es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, y

X<sup>+</sup> se selecciona de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> o N<sup>+</sup>HR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en los que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

29. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un (alquil éter)-sulfato, que tiene la fórmula



en la que

R<sub>2</sub> es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono,

n es un número entero de 2 a 100, y

X<sup>+</sup> se selecciona de N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>, N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> o N<sup>+</sup>H<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, en los que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

## ES 2 278 932 T3

30. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un éster fosfato, que tiene la fórmula



en la que

$R_3$  es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono,

$n$  es un número entero de 2 a 100, y

$X^+$  se selecciona de  $N^+H_3$ ,  $N^+H_2R_4$  o  $N^+HR_4R_5$ , en los que  $R_4$  y  $R_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ .

31. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula

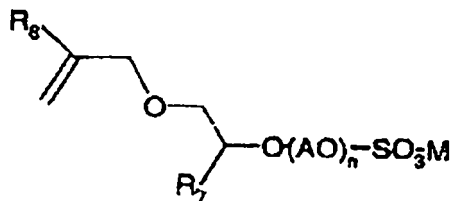


en la que

$R_6$  es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, y

$X^+$  se selecciona de  $N^+H_3$ ,  $N^+H_2R_4$  o  $N^+HR_4R_5$ , en los que  $R_4$  y  $R_5$  se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo  $C_1-C_4$ .

32. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter-sulfato, que tiene la fórmula



en la que

$R_7$  es un grupo alquilo que contiene 8 a 30 átomos de carbono,

$R_8$  es hidrógeno o metilo,

$A$  es un grupo alquilenlo sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono,

$n$  es cero o un número entero de 1 a 200, y

$M$  es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

33. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que la cantidad total añadida del citado iniciador de la polimerización es 0,01 a 0,5% en peso del peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada emulsión.

34. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el producto de la reacción de polimerización comprende además un éster vinílico de un ácido carboxílico  $C_2$  a  $C_{12}$  que se añade al citado producto de la reacción de polimerización después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%.