



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 266 536**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02749946 .6**
(86) Fecha de presentación : **11.07.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1409561**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

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

(30) Prioridad: **13.07.2001 US 305174 P**
21.09.2001 US 323984 P
10.05.2002 US 142455

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

(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 blanqueo por agua de adhesivos sensibles a la presión.

5 Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica la prioridad de las solicitudes provisionales anteriores número de serie 60/305.174 presentada el 13 de julio de 2001 y número de serie 60/323.984 presentada el 21 de septiembre de 2001.

10 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.

Estos adhesivos sensibles a la presión son particularmente adecuados para aplicaciones que requieren que el adhesivo sensible a la presión mantenga la adherencia con el sustrato o material base cuando se someta 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 al blanqueo por agua es deseable siempre que un adhesivo sensible a la presión con un sustrato o material base transparente se someta 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 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 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 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 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 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 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 tienen un diámetro medio en volumen de hasta 165 nm. Después de la polimerización se puede añadir un electrolito para estabilizar la opacidad de una película fundida 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 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 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 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.

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 proceso(s) 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:

ES 2 266 536 T3

- (a) formar una preemulsión acuosa polimerizable que comprende: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenoilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, en la que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la preemulsión,
- (b) 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, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenoilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,
- (c) añadir continuamente la preemulsión a la mezcla de (b) para polimerizar la preemulsión y formar una emulsión de látex, en el que se añade iniciador adicional de la polimerización durante la polimerización de la preemulsión, y
- (d) 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 (b) 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.

También de acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para preparar un adhesivo sensible a la presión que tiene mayor 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, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenoilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,
- (b) añadir continuamente a la mezcla monómeros y, opcionalmente, agua adicional y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de un látex, en el que se añade iniciador adicional de la polimerización durante la polimerización de la emulsión y en el que los monómeros comprenden: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol; (ii) por lo menos 1% en peso de un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenoilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, 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
- (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 presente 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 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) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenoilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, 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.

También de acuerdo con la invención, se proporcionan adhesivos sensibles a la presión que tienen mejor resistencia al blanqueo por agua producidos por el(los) proceso(s) antes descrito(s).

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%.

Breve descripción del dibujo

En la descripción de la invención se hará referencia a la figura 1 que es una gráfica que muestra el cambio de absorbancia en un período de 24 horas de adhesivos sensibles a la presión de la invención recubiertos por aplicación directa o por transferencia (curvas 1 y 2) frente a un adhesivo sensible a la presión de control preparado usando tensioactivos convencionales (curva 3).

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 y calcomanías, 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 están sometidas 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.

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, proceso que comprende:

(a) formar una preemulsión acuosa polimerizable que comprende: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, en la que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la preemulsión,

(b) 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, compuestos fenólicos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,

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

(d) 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 (b) 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.

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:

(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, compuestos fenólicos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,

(b) añadir continuamente a la mezcla monómeros y, opcionalmente, agua adicional y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de un látex, en el que los citados monómeros comprenden: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, 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;

ES 2 266 536 T3

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.

Los ésteres hidrófobos acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo 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 es lineal o ramificada y contiene por lo menos 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo de los acrilatos de alquilo o metacrilatos 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 carbono. Ejemplos de esta clase de monómeros incluyen 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.

Los monómeros hidrófobos actualmente preferidos son acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de n-butilo y mezclas de los mismos.

La cantidad de éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, basada en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii), es preferiblemente 70 a 90% en peso, más preferiblemente 75 a 85% en peso.

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 crotonico, 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 ésteres parcialmente hidrófilos acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo 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. Los monómeros parcialmente hidrófilos también se denominan monómeros parcialmente solubles en agua.

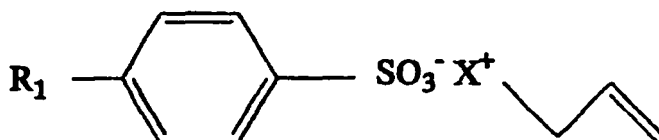
Ejemplos de monómeros parcialmente hidrófilos adecuados incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos. Los monómeros actualmente preferidos son acrilato de metilo, metacrilato de metilo y mezclas de los mismos, siendo actualmente el más preferido el acrilato 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 $RO-(CH_2CH_2O)_n-$, 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



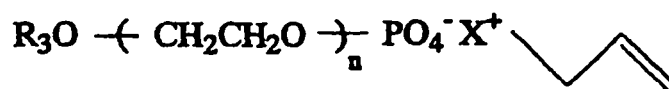
en la que R_1 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+H_2R_4$ y $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Preferiblemente X^+ es de N^+H_3 . 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



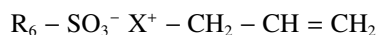
en la que R_2 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 15, y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+H_2R_4$ y $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Preferiblemente X^+ es de N^+H_3 . 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_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, preferiblemente de 2 a 15, y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+H_2R_4$ y $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Preferiblemente X^+ es de N^+H_3 . Un ejemplo de tensioactivo polimerizable de este tipo es una sal de alilamino de un éster nonilfenol-etoxilato (9 moles de EO)-fosfato.

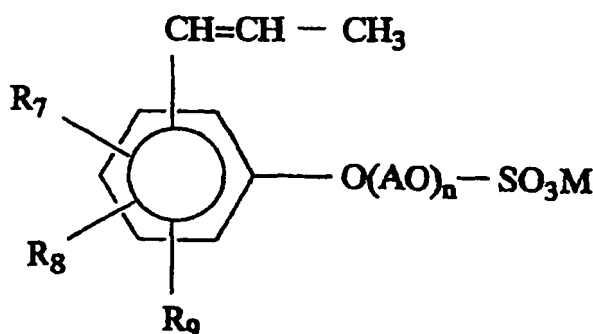
También otro tensioactivo polimerizable preferido es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula



en la que en la que R_6 es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono, y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+H_2R_4$ y $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1 - C_4 . Preferiblemente X^+ es de N^+H_3 .

Los compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo y 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 de los Estados Unidos número 5.332.854.

Compuestos fenólicos adecuados que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo incluyen compuestos que tienen la fórmula



en la que R_7 es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_9 es un átomo de hidrógeno o un grupo propenilo, A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 2 a 100, y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

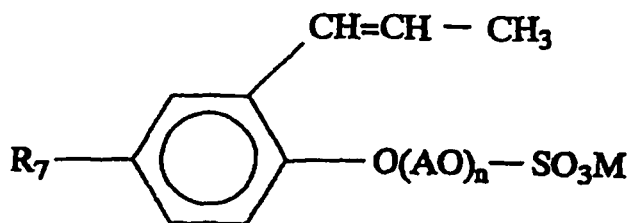
En los compuestos fenlicos sustituidos de la invención, los grupos alquilo, alqueno o aralquilo R_7 y R_8 se seleccionan independientemente y pueden ser iguales o diferentes. Grupos alquilo adecuados incluyen hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Grupos alqueno adecuados incluyen hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno y octadeceno. Grupos aralquilo adecuados incluyen estirilo, bencilo y cumilo.

El grupo propenilo puede estar como isómeros trans y cis. Para los fines de la presente invención, estos isómeros se pueden usar independientemente o como mezcla.

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

Las condiciones de la reacción para producir el tensioactivo fenlico sustituido de la presente invención no son críticas. Por ejemplo, se puede producir el tensioactivo fenlico sustituido añadiendo de la manera usual un óxido de alqueno, como óxido de etileno (EO) u óxido de propileno (PO), a un propenilfenol alquilado, sulfatando el aducto con un agente sulfatante, como ácido sulfúrico, ácido sulfámico o ácido clorosulfónico, y neutralizando después con una sustancia alcalina.

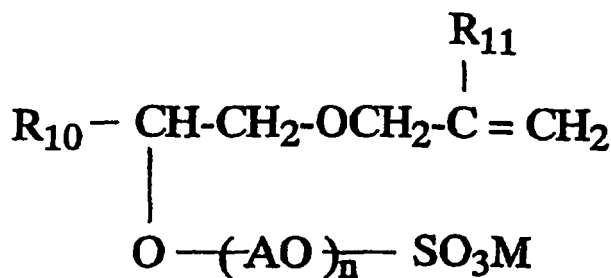
Un grupo actualmente preferido de compuestos fenlicos sustituidos son los compuestos que tienen la fórmula



en la que R_7 , A, M y n son como se han definido anteriormente. Compuestos más preferidos son aquellos en los que R_7 es alquilo, A es etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) y M es un metal alcalino o amonio. Los compuestos más preferidos son aquellos en los que M es amonio, R_7 es nonilo y n es 10 a 30, como los compuestos disponibles de Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (Tokio, Japón) bajo la marca comercial registrada Hitenol® BC.

Las sales sulfatos de polioxialqueno-1-(aliloximetil) alquil éteres 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.).

Sulfatos adecuados de polioxialqueno-1-(aliloximetil) alquil éteres incluyen compuestos que tienen la fórmula

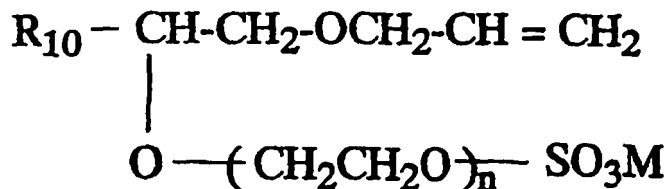


en la que R_{10} es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono y más preferiblemente 10 a 12 átomos de carbono, R_{11} es hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno, A es un grupo alqueno sustituido o no sustituido que tiene 2 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 y trietanolamino.

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

Los sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres 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 sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres son compuestos que tienen la fórmula



en la que R_{10} 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_{10} 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.

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.

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) y viscosidad. 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).

El(los) proceso(s) de la invención utiliza(n) también por lo menos un iniciador de la polimerización soluble en agua. Se puede usar cualquier iniciador de la polimerización soluble en agua convencional; 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 ferroso-amónico o etilendiamina-ácido tetraacético. Iniciadores de la polimerización solubles en agua que se pueden emplear de acuerdo con la invención incluyen persulfatos, peróxidos y azocompuestos 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 hidroperóxido de *tert*-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.

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 continuamente 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 y mezclas de los mismos. La base actualmente preferida para uso en la invención es hidróxido amónico.

ES 2 266 536 T3

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 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 acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de neoácidos (disponibles de Resolution Performance Products bajo la marca comercial registrada VeoVa®) 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) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenílicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alqueno, sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, 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 orígenes de los materiales

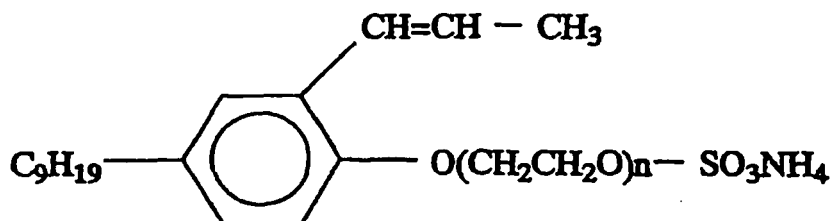
2-EHA	Acrilato de 2-etilhexilo; Ashland Inc.
BA	Acrilato de butilo; Ashland Inc.
MA	Acrilato de metilo; Ashland Inc.
iOA	Acrilato de isooctilo; Ashland Inc.
MMA	Ácido metacrílico; Ashland Inc.
AA	Ácido acrílico; Ashland Inc.
Polystep	
NMS-7	Laureth-3-sulfato de alilamonio; Stepan Company

ES 2 266 536 T3

Polystep

NMS-5 Laurilsulfato de alilamonio; Stepan Company

5 Hitenol BC-2020:



(20% de componente activo en agua; n es aproximadamente 20)
(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.)

- 20 VeoVa 5 Éster vinílico del ácido neopentanoico; Resolution Performance Products
- PPS Persulfato potásico; Sigma-Aldrich Co.
- 25 NH₄OH Hidróxido amónico (28%); Sigma-Aldrich Co.
- Abex EP-120 Nonilfenoxi-poli(etilenoxi)etanol sulfatado; Rhodia
- AOT-75 Dioctilsulfosuccinato sódico; Cytec
- 30 Igepal Co-630 Etoxilato de nonilfenol (con 9 moles de óxido de etileno); Rhodia
- Mylar Película de poliéster; DuPont
- 35 Poly H9 Cubierta desprendible; Rexam Release
- Hitenol
- KH-05 Sulfato de polioxietilen-1-(aliloximetil) alquil éter (sal amónica); Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.

40 Ejemplo 1

En un reactor de vidrio de 2 litros, con camisa exterior y equipado con condensador de reflujo, termopar y agitador de dos paletas, se prepararon 701,5 g de látex de poliácrlato. Se preparó la preemulsión de monómeros mezclando 45 110 g de agua, 192,4 g de 2-EHA, 64 g de BA, 45 g de MA, 6,25 g de MAA y 9,75 g de AA con 9,27 g de Polystep NMS-7. Se cargó el reactor con 140 g de agua y 3 g de Polystep NMS-7. Por separado, se prepararon 117 g de solución acuosa de PPS (concentración 0,94% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 79°C, se añadieron 0,75 g de PPS, seguido de adición continua de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 2,1- 50 2,2 g/min durante 3,5 horas. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente a 240 rpm la carga de la polimerización. Cada 20 minutos se añadieron al reactor 10 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la adición de la preemulsión, se subió la temperatura del reactor a 85°C y se agitó durante otros 40 minutos adicionales, después de lo cual se añadieron al reactor 1,5 g de VeoVa 5 con 5 g de solución de PPS.

55 El látex tenía 47,2% 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 2,34, medido usando un pH- metro Orion modelo 250. La viscosidad Brookfield fue 850 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con 60 eje número 3 a 30 rpm.

El látex se neutralizó después con NH₄OH hasta un pH de 7,85.

65 El látex neutralizado se recubrió por aplicación directa sobre una película de Mylar de 0,0254 mm así como sobre una cubierta desprendible de Poly H9. Las dos películas se secaron al aire durante 10 minutos y después por calentamiento a 90°C durante 5 minutos. La película de Mylar recubierta se estratificó con la cubierta desprendible (recubrimiento directo) y la cubierta desprendible recubierta se estratificó con Mylar (recubrimiento por transferencia). Para ensayos de inmersión en agua/blanqueo por agua, se quitaron las cubiertas desprendibles exponiendo así las

ES 2 266 536 T3

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 absorbancia de las películas recubiertas por aplicación directa y por transferencia fue 0,015 y 0,041 respectivamente (curvas 1 y 2 de la figura 1).

Ejemplo 2

(Control)

En un experimento de control, se preparó un látex de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 excepto que, en lugar del Polystep NMS-7, se usaron tensioactivos convencionales. Así, en la carga inicial del reactor se usaron 5,3 g de Abex EP-120 (30% de sólidos) y para estabilizar la preemulsión se usaron 3,2 g de Abex EP-120, 0,78 g de AOT-75 y 3,88 g de Igepal Co-630. El látex final tenía un tamaño medio de partículas de 87 nm, 46,9% de sólidos, un pH de 2,24 y una viscosidad Brookfield de 546 cp. El látex se neutralizó hasta pH 7,84. La película de látex se recubrió por aplicación directa como se ha descrito en el ejemplo 1 y se midió la absorbancia de luz ultravioleta/visible en agua a temperatura ambiente durante un ensayo de inmersión de 24 horas. La absorbancia final fue 0,388 (curva 3 de la figura 1).

Los resultados de los ejemplos 1 y 2 demuestran que los PSA de la invención tienen una resistencia al blanqueo por agua significativamente mejor en comparación con un polímero similar preparado usando tensioactivos convencionales.

Ejemplo 3

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que, en lugar de 2-EHA, se emulsionaron 192 g de iOA con BA, MA, AA y MAA.

El látex tenía 47,5% de sólidos. El tamaño medio de partículas fue 98 nm y el pH 2,23. La viscosidad Brookfield fue 740 cp. El látex se neutralizó hasta pH 7,98 con NH_4OH .

Se preparó una película de látex por recubrimiento directo sobre Mylar con un espesor de recubrimiento de 0,0254 mm. El cambio de absorbancia después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente fue 0,039.

Ejemplo 4

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que se emulsionaron 16 g de AA con 192 g de 2-EHA, 64 g de BA y 45 g de MA. Las condiciones de la polimerización fueron idénticas a las descritas en el ejemplo 1. El látex tenía 45,4% de sólidos, un pH de 2,38 y una viscosidad Brookfield de 572 cp. El tamaño medio de partículas fue 77 nm. El látex se neutralizó hasta pH 7,8 usando NH_4OH .

La película recubierta por aplicación directa sobre Mylar tuvo un incremento de absorbancia de 0,046 después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente.

Ejemplo 5

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que se emulsionaron 45 g de MMA con las cantidades descritas de 2-EHA, BA, AA y MAA. El látex tenía 45,91% de sólidos, un pH de 2,41 y una viscosidad Brookfield de 678 cp. El tamaño medio de partículas fue 93 nm. El látex se neutralizó hasta pH 7,95 usando NH_4OH .

La película de látex se preparó por recubrimiento directo sobre Mylar como se ha descrito en el ejemplo 1 y se realizó el ensayo de blanqueo por agua. El incremento de absorbancia fue 0,024 después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente.

Ejemplo 6

(Comparativo)

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que no se usó monómero parcialmente soluble en agua, esto es, ni acrilato de metilo ni metacrilato de metilo. Así, la preemulsión consistía en 217 g de 2-EHA, 84 g de BA, 6,4 g de MAA y 9,1 g de AA emulsionados en 110 g de agua con 12,9 g de Polystep NMS-7. El látex tenía 46% de sólidos, un pH de 2,39 y una viscosidad Brookfield de 380 cp. El tamaño medio de partículas fue 106 nm. El látex se neutralizó hasta pH 7,98 usando NH_4OH .

La película de látex se recubrió por aplicación directa sobre Mylar. El incremento de absorbancia fue 0,38 después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente.

ES 2 266 536 T3

Los resultados del ejemplo 6 demuestran que la polimerización sin monómero parcialmente soluble en agua produce PSA con blanqueo inaceptable por agua.

Ejemplo 7

(Comparativo)

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que se añadió 1 g de Polystep NMS-7 a la carga inicial del reactor.

El látex tenía 47,1% de sólidos, un pH de 2,76 y una viscosidad Brookfield de 348 cp. El tamaño medio de partículas fue 119 nm. El látex se neutralizó hasta pH 7,54 usando NH_4OH y se recubrió por aplicación directa sobre Mylar. El incremento de absorbancia fue 0,13 después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente.

Los resultados del ejemplo 7 demuestran que la polimerización con menos de una cantidad eficaz de tensioactivo polimerizable en la carga inicial del reactor produce PSA con blanqueo inaceptable por agua y partículas con un tamaño medio demasiado grande.

Ejemplo 8

Se realizó una polimerización de acuerdo con el procedimiento descrito en el experimento 1 excepto que, en lugar de añadir 3 g de Polystep NMS-7, se añadieron 4,33 g de Polystep NMS-5 a la carga inicial del reactor. También, la mezcla de monómeros se emulsionó con 17,9 g de Polystep NMS-5.

El látex tenía 46,5% de sólidos, un pH de 2,64 y un tamaño medio de partículas de 78 nm. El látex se neutralizó hasta pH 7,49 con NH_4OH y se recubrió por aplicación directa sobre Mylar.

El incremento de absorbancia fue 0,05 después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente.

Ejemplo 9

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 poliacrilato. En un recipiente separado se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 122,8 g de agua, 298 g de 2-EHA, 99,1 g de BA, 69,75 g de MA, 10,06 g de MAA y 14,08 g de AA con 14,75 g de Hitenol BC-2020. Se cargó el reactor con 296,72 g de agua, 1,18 g de PPS y 7,37 g de Hitenol BC-2020. Por separado, se prepararon 61,77 g de solución acuosa de PPS (concentración 0,94% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la temperatura alcanzó 79°C, se inició la adición continua de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 3 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente a 240 rpm la carga de la polimerización. Cada 20 minutos durante el tiempo de adición de la preemulsión de 200 minutos, empezando 20 minutos después del inicio de la adición de la preemulsión, se añadieron al reactor 6 g de la solución de PPS. Después de haberse completado la adición de la preemulsión, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante otros 40 minutos adicionales.

El látex tenía 46,79% 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 2,34, medido usando un pH-metro Orion modelo 250. La viscosidad Brookfield fue 1.124 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

El látex se neutralizó después con NH_4OH hasta un pH de 7,85.

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 los 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 absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0,005 que corresponde a una transmisión de luz de 98,8%.

Ejemplo 10

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 poliacrilato. En un recipiente separado se preparó una preemulsión de monómeros mezclando 134,5 g de agua, 271,9 g de 2-EHA, 90,7 g de BA, 63,6 g de MA, 9,1 g de MAA y 12,9 g de AA con 5,4 g de Hitenol KH-05. Se cargó el reactor con 364,4 g de agua, 1,57 g de PPS y 1,35 g de Hitenol KH-05. Por separado, se prepararon 35,5 g de solución acuosa de PPS (concentración 2,5% en peso). Se calentó el reactor con agua. Cuando la

ES 2 266 536 T3

temperatura alcanzó 79°C, se inició la adición continua de la preemulsión de monómeros a una velocidad de 2,94 g/min y se continuó durante 200 minutos. Se mantuvo la temperatura a 83°C y se agitó continuamente a 240 rpm la carga de la polimerización. Cada 20 minutos durante el tiempo de adición de la preemulsión de 200 minutos, empezando 20 minutos después del inicio de la adición de la preemulsión, se añadieron al reactor 3,5 g de la solución de PPS.

5 Después de haberse completado la adición de la preemulsión, se subió la temperatura del reactor a 88°C y se agitó durante otros 40 minutos adicionales.

El látex tenía 45,8% 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 76 nm, medido usando un analizador de distribución de tamaños por difracción de rayos láser Horiba modelo LA-910. El pH fue 2,2, medido usando un pH-metro Orion modelo 250. La viscosidad Brookfield fue 1.200 cp, medida usando un viscosímetro Brookfield LV II+ con eje número 3 a 30 rpm.

10

15 El látex se neutralizó después con NH₄OH hasta un pH de 7,12.

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 los 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 absorbancia de la película recubierta por aplicación directa fue 0,014. El adhesivo se expuso también a agua a 88°C durante 10 minutos.

20

25 Después de esta exposición a agua a temperatura alta, no hubo cambio visible de color.

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) formar una preemulsión acuosa polimerizable que comprende: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenílicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, en la que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada preemulsión,

(b) 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, compuestos fenílicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquenilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,

(c) añadir continuamente la citada preemulsión a la citada mezcla para polimerizar la citada preemulsión y formar una emulsión de látex, en el que se añade iniciador adicional de la polimerización durante la polimerización de la citada preemulsión, y

(d) ajustar el pH de la citada emulsión de 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 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 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.

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.

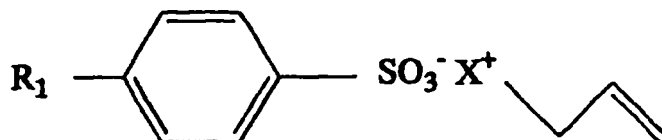
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado monómero (iii) se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

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).

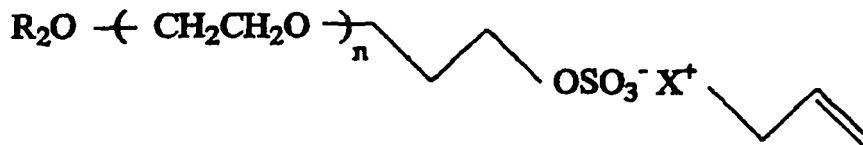
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable tiene una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de R o un grupo que tiene la 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



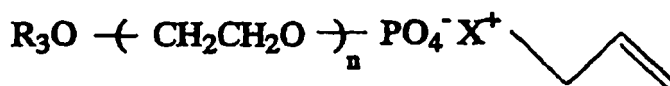
en la que R_1 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+R_2R_4$ o $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 .

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



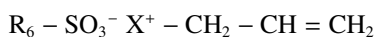
15 en la que R_2 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+R_2R_4$ o $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 .

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



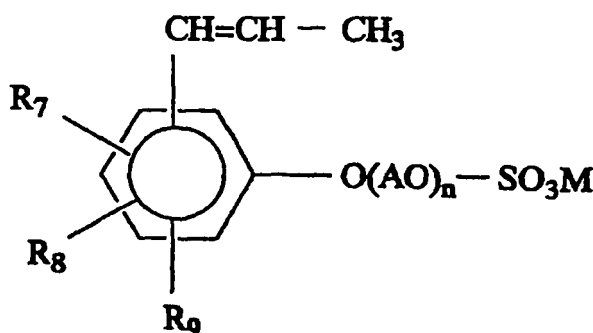
en la que R_3 es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+R_2R_4$ o $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 .

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



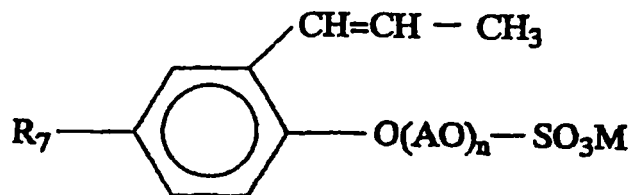
en la que R_6 es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $N^+R_2R_4$ o $N^+HR_4R_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo C_1-C_4 .

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenólico sustituido que tiene la fórmula

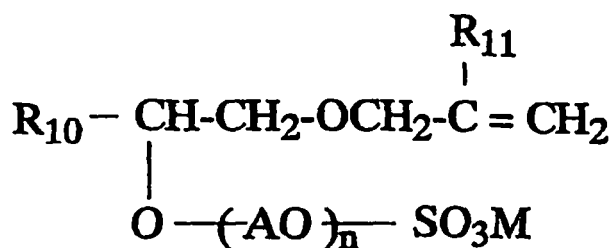


en la que R_7 es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_9 es un átomo de hidrógeno o un grupo propenilo, A es un grupo alquileno sustituido o no sustituido que contiene 2 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenílico sustituido que tiene la fórmula



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



en la que R_{10} es un grupo alquilo que contiene 8 a 30 átomos de carbono, R_{11} es hidrógeno o metilo, A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono, n es cero o un número entero de 1 a aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

17. 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.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico C_2 a C_{12} a la citada emulsión de látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico C_2 a C_{12} a la citada emulsión de látex después de que se haya completado la adición de la preemulsión.

20. Un adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua y que comprende un polímero en emulsión acuosa preparado de acuerdo con el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 18.

21. Una composición de 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) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (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 éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenílicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquénilo, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, en la que los porcentajes en peso de los monómeros (i), (ii) y (iii) están basados en el peso total de monómeros (i), (ii) y (iii) en la citada emulsión,

en la que, después de la citada polimerización, se ajusta el pH del citado polímero a un valor de 6,5 a 9 y el tamaño medio de partículas del citado polímero es igual o menor que 200 nm.

22. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que la cantidad de monómero (i) en la citada emulsión es 70 a 90% en peso.

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

24. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, 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.

25. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado monómero (ii) se selecciona de un ácido monocarboxílico monoolefínico, un ácido dicarboxílico monoolefínico o mezclas de los mismos.

ES 2 266 536 T3

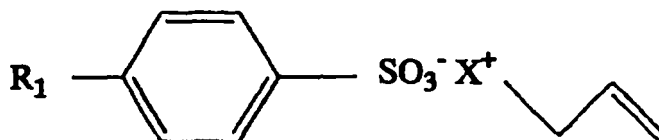
26. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado monómero (iii) se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

27. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, 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.

28. La composición de acuerdo con la reivindicación 27, 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.

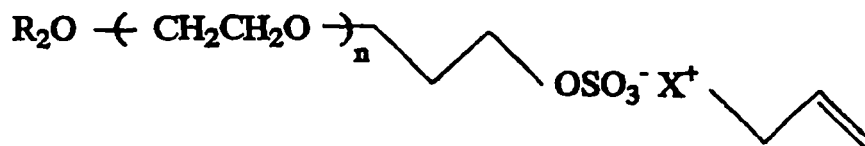
29. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable tiene una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de R o un grupo que tiene la fórmula $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, 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.

30. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un alquilbencenosulfonato, que tiene la fórmula



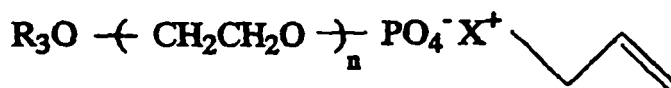
en la que R_1 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

31. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un (alquil éter)-sulfato, que tiene la fórmula



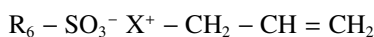
en la que R_2 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

32. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un éster fosfato, que tiene la fórmula



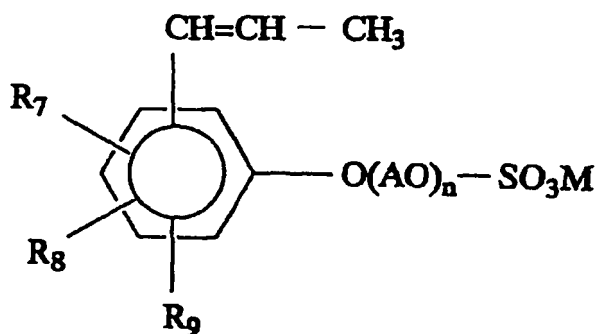
en la que R_3 es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

33. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula



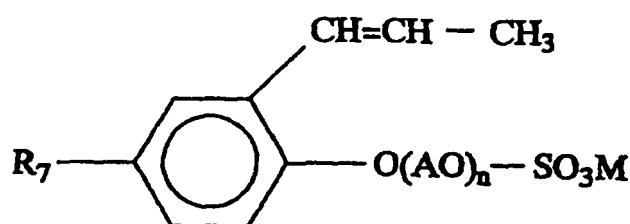
en la que R_6 es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

34. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenílico sustituido que tiene la fórmula

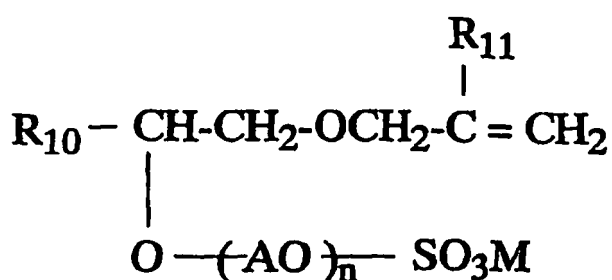


en la que R_7 es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_9 es un átomo de hidrógeno o un grupo propenilo, A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que contiene 2 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

35. La composición de acuerdo con la reivindicación 34, en la que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenílico sustituido que tiene la fórmula



36. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el citado tensioactivo polimerizable es una sal sulfato de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter, que tiene la fórmula



en la que R_{10} es un grupo alquilo que contiene 8 a 30 átomos de carbono, R_{11} es hidrógeno o metilo, A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que tiene 2 a 4 átomos de carbono, n es cero o un número entero de 1 a aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

37. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, 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.

38. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, 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%.

39. 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, compuestos fenólicos sustituidos que tienen por lo menos un sustituyente alquénico, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, o mezclas de los mismos, y una cantidad inicial de un iniciador de la polimerización, para formar una mezcla,

(b) añadir continuamente monómeros y, opcionalmente, agua adicional a la citada mezcla y polimerizar la emulsión resultante para formar una emulsión de látex, en el que se añade iniciador adicional de la polimerización durante la polimerización de la citada emulsión y en el que los citados monómeros comprenden: (i) por lo menos un éster hidrófobo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol, (ii) por lo menos 1% en peso de un monómero hidrófilo, (iii) por lo menos 5% en peso de por lo menos un éster parcialmente hidrófilo acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo de un alcohol y (iv) un tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua seleccionado de compuestos que tienen un resto terminal alilamino, compuestos fenólicos que tienen por lo menos un sustituyente alquénico, sales sulfatos de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éteres, 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

(c) ajustar el pH de la citada emulsión de 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 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.

40. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que la cantidad de monómero (i) es 70 a 90% en peso.

41. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado adhesivo sensible a la presión tiene un tamaño medio de partículas igual o menor que 100 nm.

42. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, 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 alquílica contiene por lo menos 4 átomos de carbono.

43. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado monómero (ii) se selecciona de un ácido monocarboxílico monoolefínico, un ácido dicarboxílico monoolefínico o mezclas de los mismos.

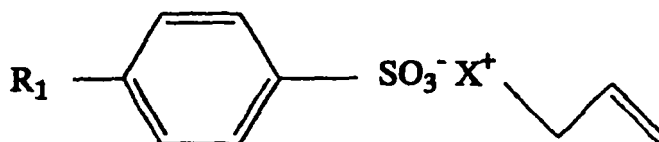
44. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado monómero (iii) se selecciona de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o mezclas de los mismos.

45. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, 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) cargados.

46. El proceso de acuerdo con la reivindicación 45, en el que la cantidad de tensioactivo polimerizable soluble en agua o dispersable en agua en la citada mezcla de la etapa (a) 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).

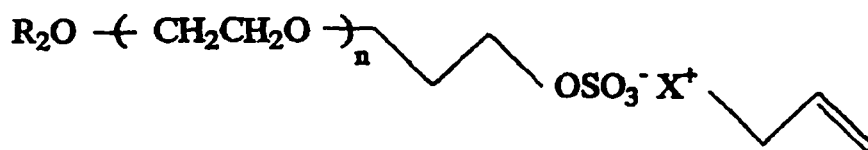
47. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable tiene una porción hidrófila seleccionada de un resto sulfonato de alilamino, un resto sulfato de alilamino o un resto fosfato de alilamino, y una porción hidrófoba seleccionada de R o un grupo que tiene 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.

48. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un alquilbencenosulfonato, que tiene la fórmula



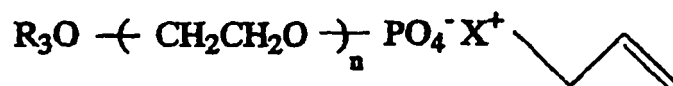
en la que R_1 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

49. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un (alquil éter)-sulfato, que tiene la fórmula



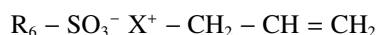
en la que R_2 es un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

50. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un éster fosfato, que tiene la fórmula



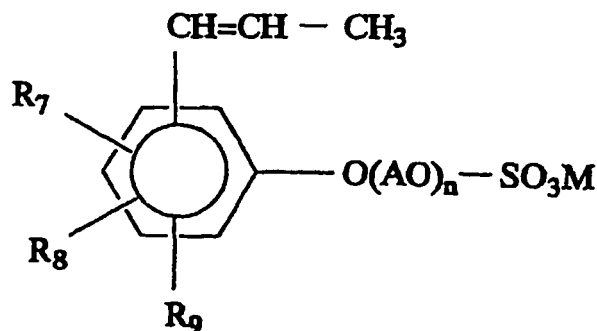
en la que R_3 es un grupo alquilo o alquilfenilo en los que el grupo alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 100 y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

51. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable es una sal de alilamino de un sulfato, que tiene la fórmula



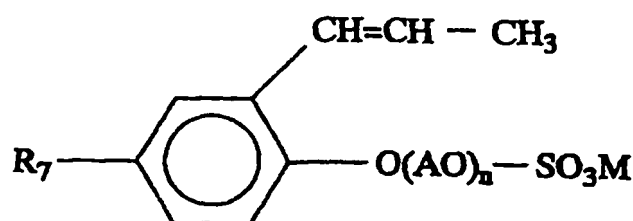
en la que R_6 es un grupo alquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono y X^+ se selecciona de N^+H_3 , $\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_4$ o $\text{N}^+\text{HR}_4\text{R}_5$, en los que R_4 y R_5 se seleccionan independientemente de grupos alquilo o hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

52. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenílico sustituido que tiene la fórmula

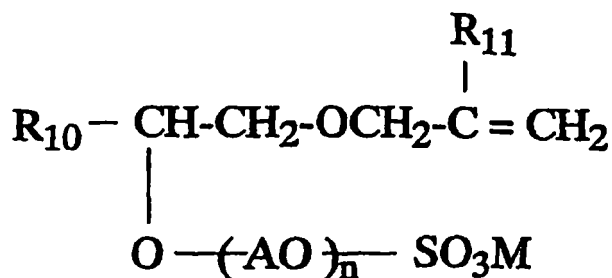


en la que R_7 es un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo o aralquilo que contiene 6 a 18 átomos de carbono, R_9 es un átomo de hidrógeno o un grupo propenilo, A es un grupo alquilenilo sustituido o no sustituido que contiene 2 a 4 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

53. El proceso de acuerdo con la reivindicación 52, en el que el citado tensioactivo polimerizable es un compuesto fenílico sustituido que tiene la fórmula



54. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, en el que citado tensioactivo polimerizable es una sal sulfato de polioxialquilen-1-(aliloximetil) alquil éter, que tiene la fórmula



en la que R_{10} es un grupo alquilo que contiene 8 a 30 átomos de carbono, R_{11} 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 aproximadamente 200 y M es un metal alcalino, un ion amonio o un resto alcanolamino.

55. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, 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) cargados.

56. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico C_2 a C_{12} a la citada emulsión de látex después de que la conversión de los monómeros (i), (ii) y (iii) sea mayor que 90%.

57. El proceso de acuerdo con la reivindicación 39, que comprende además la adición de un éster vinílico de un ácido carboxílico C_2 a C_{12} a la citada emulsión de látex después de que se haya completado la adición de monómeros.

58. Una composición de adhesivo sensible a la presión que tiene mejor resistencia al blanqueo por agua y que comprende un polímero en emulsión acuosa preparado de acuerdo con el proceso de acuerdo con la reivindicación 39 o con la reivindicación 56.

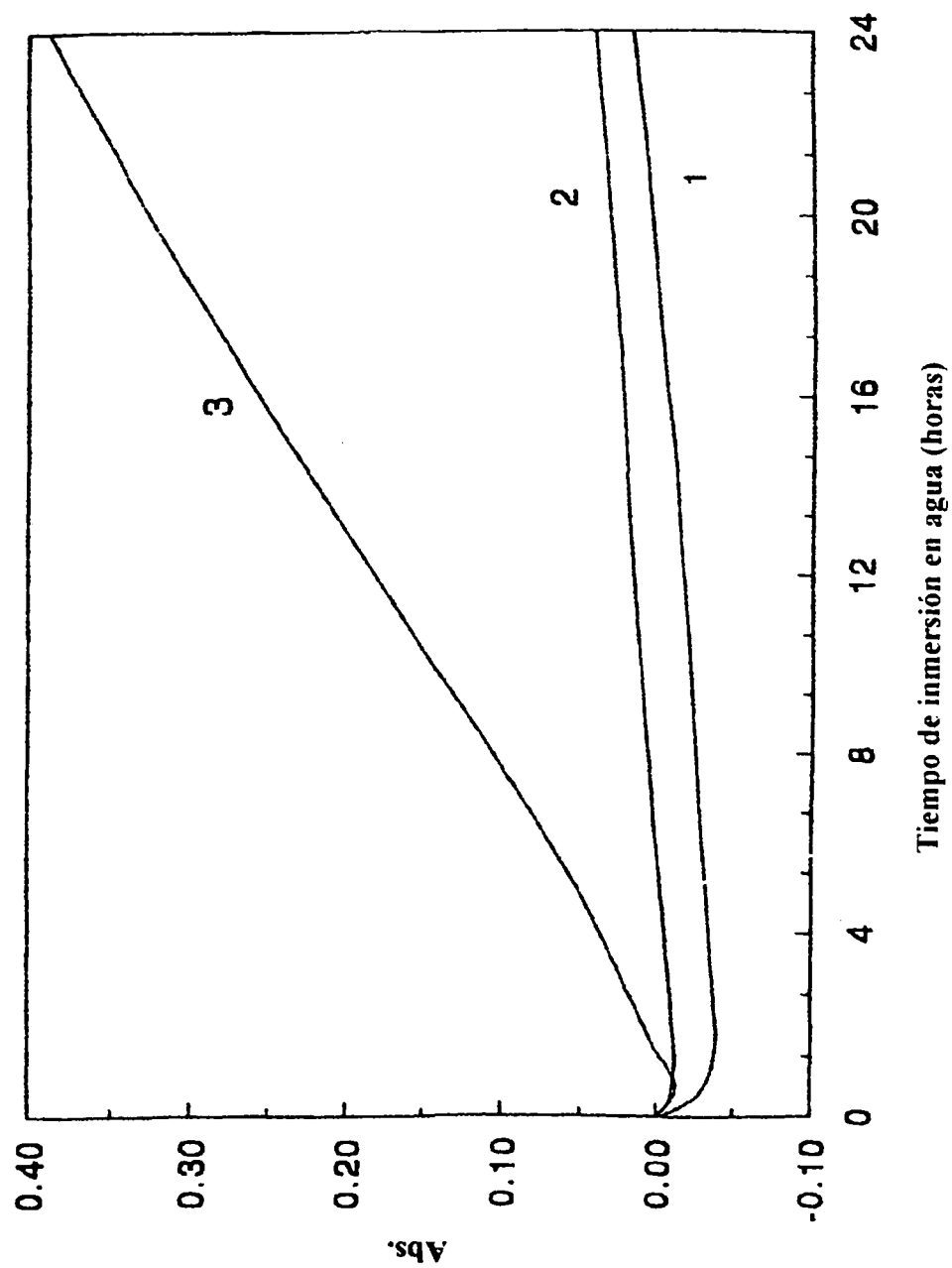


FIGURA 1