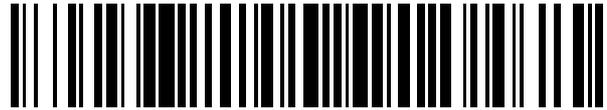


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 911**

51 Int. Cl.:

C09J 133/02 (2006.01)

C09J 179/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2019 PCT/EP2019/053818**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2019 WO19162206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2019 E 19704027 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2022 EP 3755753**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de artículos recubiertos de adhesivo**

30 Prioridad:

21.02.2018 EP 18157764

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

20.10.2022

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KIENER, CHRISTOPH;
HECKHOFF, LARS;
PREISHUBER-PFLUEGL, PETER y
BOCIEK, RICHARD**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 925 911 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de artículos recubiertos de adhesivo

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar artículos recubiertos de adhesivo en el que una composición acuosa de adhesivo en dispersión, que contiene un polímero adhesivo disperso y una polivinilpirrolidona disuelta, se aplica a un sustrato de película mediante una máquina de recubrimiento con al menos un rodillo giratorio a alta velocidad de la banda. También se describe el uso de polivinilpirrolidona como antiespumante para composiciones adhesivas de dispersión acuosa aplicadas a un sustrato de película mediante una máquina de recubrimiento con un rodillo giratorio de alta velocidad. Existe una gran necesidad de adhesivos económicos para el laminado de películas compuestas con buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo, para el envasado flexible de alimentos. Los sistemas adhesivos a base de disolventes orgánicos se usan ampliamente en esta aplicación. Para reducir las emisiones de disolventes orgánicos, los sistemas de adhesivo de base acuosa son una alternativa deseable. Las dispersiones acuosas de polímeros con polímeros de ésteres de acrilato dispersos, también conocidos como látex de acrilato, o las dispersiones de poliuretano tienen especial importancia.

Los adhesivos a base de ésteres de acrilato para aplicaciones de laminación se describen, por ejemplo, en los documentos WO 98/23656, WO 00/50480 y WO 2017/102497. Cuando se usan dispersiones poliméricas producidas por polimerización en emulsión usando emulsionantes, puede producirse una espuma no deseada durante el recubrimiento de la película a máquina, especialmente si el recubrimiento se lleva a cabo mediante rodillos giratorios a una velocidad elevada de la banda de la película. En principio, se sabe que la polimerización en emulsión también puede llevarse a cabo esencialmente sin emulsionantes si se usan coloides protectores en lugar de emulsionantes. Los coloides protectores típicos son polímeros que contienen grupos ácidos, que son solubles en agua cuando los grupos ácidos se neutralizan a valores elevados de pH. Sin embargo, los coloides protectores pueden actuar como estabilizadores de espuma, lo que a su vez puede conducir a la formación de espuma no deseada durante el recubrimiento de la película a máquina. Una reducción del contenido de emulsionantes y de coloides protectores no es posible de una manera sencilla, ya que entonces las dispersiones poliméricas no suelen ser lo suficientemente estables, por ejemplo, no son estables al cizallamiento, y pueden coagularse, especialmente en su producción a gran escala de toneladas. En el documento WO 2017/102497 se describen dispersiones poliméricas acuosas con baja cantidad de emulsionante y con una reducida tendencia a la formación de espuma, pero en aplicaciones de recubrimientos de películas con altas velocidades de la banda de la película es deseable una mayor minimización de la formación de espuma. Otros adhesivos relevantes se desvelan en los documentos US-A-2013/078407, US A-4337325, EP-A-155557 y WO-A-2016/124251.

La tendencia a la formación de espuma causada por los emulsionantes, los agentes humectantes y los coloides protectores contenidos en las dispersiones de polímeros adhesivos conduce a un mal funcionamiento, especialmente cuando se trabaja a alta velocidad y con un gran exceso de dispersión; es decir, cuando la dispersión se agita muy vigorosamente o se hace circular varias veces por el rodillo de aplicación. En ese caso, se requieren medidas de ingeniería de procesos (tanques de sedimentación de espuma) o aditivos químicos (antiespumantes). Los antiespumantes, por ejemplo, a base de silicona, a base de aceites orgánicos, alcoholes superiores o sus derivados, compuestos acetilénicos no iónicos, hidrocarburos alifáticos, muestran diferentes eficiencias en función del sistema adyuvante contenido en la dispersión polimérica, que también pueden disminuir con el aumento del tiempo de almacenamiento. El antiespumante puede flotar, asentarse o difundirse en el polímero y entonces deja de estar disponible en la interfaz líquido/aire. O el antiespumante puede perjudicar el efecto adhesivo de forma no deseada.

El objetivo consistía en proporcionar un proceso para el recubrimiento a máquina de películas con dispersiones adhesivas acuosas a altas velocidades de la banda, en el que la formación no deseada de espuma se minimizara en la medida de lo posible y, al mismo tiempo, la estabilidad de la dispersión adhesiva y los efectos adhesivos se vieran perjudicados lo menos posible o no se vieran perjudicados en absoluto, por ejemplo, con respecto a los valores de adhesivos compuestos.

Se ha encontrado que el objetivo se puede conseguir mediante el procedimiento que se explica con más detalle a continuación.

Es un objetivo de la invención proporcionar un proceso para la fabricación de artículos recubiertos de adhesivo, en el que una composición acuosa de adhesivo en dispersión que contiene

- (a) al menos un polímero adhesivo disperso en la fase acuosa, y
- (b) al menos una polivinilpirrolidona disuelta en la fase acuosa,

se aplica a un sustrato de película mediante una máquina de revestimiento con al menos un rodillo giratorio, en la que la velocidad de la banda del sustrato de película es de al menos 150 m/min, preferentemente de al menos 200 m/min, y en la que el sustrato de película revestido se adhiere opcionalmente a otro sustrato.

También es un objetivo de la invención usar una composición acuosa de adhesivo en dispersión que contenga

- (a) al menos un polímero adhesivo disperso en la fase acuosa, y
- (b) polivinilpirrolidona disuelta en la fase acuosa

5 para la fabricación de películas revestidas a máquina con la composición de adhesivo en dispersión, preferentemente para la fabricación de películas laminadas, o para el laminado de cuerpos moldeados rígidos con películas decorativas flexibles revestidas a máquina con la composición de adhesivo en dispersión, en donde la composición acuosa de adhesivo en dispersión se aplica a un sustrato de película por medio de una máquina de revestimiento con al menos un rodillo giratorio, siendo la velocidad de la banda del sustrato de película de al menos 150 m/minuto.

10 También es un objetivo de la invención usar polivinilpirrolidona como antiespumante para composiciones adhesivas de dispersión acuosa aplicadas a un sustrato de película mediante una máquina de recubrimiento que tiene al menos un rodillo giratorio, en el que la velocidad de la banda del sustrato de película es de al menos 150 m/minuto.

15 En lo que sigue, el término "(met)acrílico..." y otros similares se usan ocasionalmente como abreviatura de "acrílico... o metacrílico...". En la designación Cx-alquil(met)acrilato y designaciones análogas, x significa el número de átomos de C del grupo alquilo.

20 La temperatura de transición vítrea se determina por calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, llamada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polímero de la dispersión polimérica es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20 °C/min).

La composición de adhesivo en dispersión comprende preferentemente

- 25 (i) del 30 % al 60 % en peso, más preferentemente del 40 % al 55 % en peso, del al menos un polímero adhesivo, y
- (ii) del 0,02 % al 2 % en peso, de manera particularmente preferente del 0,04 % al 1,2 % en peso, de la polivinilpirrolidona.

30 El polímero adhesivo se selecciona preferentemente entre los poliuretanos y los polímeros que pueden prepararse mediante la polimerización por emulsión radicalaria de monómeros etilénicamente insaturados y radicalariamente polimerizables, en adelante denominados también polímeros de emulsión. Los monómeros polimerizable por vía radicalarias comprenden preferentemente

- 35 a) al menos el 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono
- 40 y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros,
- b) al menos el 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero con al menos un grupo ácido, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido acético de vinilo, ácido láctico de vinilo, ácido sulfónico de vinilo, ácido sulfónico de estireno, ácido sulfónico de acrilamidometilpropano, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo y mezclas de estos monómeros;
- 45 c) opcionalmente, al menos otro monómero diferente de los monómeros a) y b).

Preferentemente, el polímero adhesivo se puede preparar por polimerización en emulsión radicalaria de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por vía radicalaria, que comprenden

- 50 a) del 60 % al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo de C1 a C20, metacrilatos de alquilo de C1 a C20, aromáticos de vinilo que tengan hasta 20 átomos de carbono, y
- 55 b) del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido seleccionado de entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido itacónico, y
- c) del 0 % al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros que difieren de los monómeros a) a b) y se seleccionan del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilmetacrilamida, mono(me)acrilato de feniloxietilo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amino, nitrilos de ácidos carboxílicos C3-C8 insaturados
- 60 alfa,beta-monoetilénicamente, monómeros bifuncionales que, además de un doble enlace etilénicamente insaturado, tienen al menos un grupo glicídilo, un grupo oxazolona, un grupo ureido o un grupo análogo al ureido, y monómeros reticulantes que tienen más de un grupo polimerizable por vía radicalaria.

65

Monómeros a)

La mezcla de monómeros se compone preferentemente de al menos el 60 % en peso, preferentemente de al menos el 80 % en peso, por ejemplo del 60 % al 99,9 % en peso o del 80 % al 99,9 % en peso, o del 80 % al 98 % en peso, de manera particular preferentemente de al menos el 90 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero a) seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces, y mezclas de estos monómeros.

Los monómeros a) adecuados son, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con un radical alquilo C1-C10, tal como el metacrilato de metilo, el acrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de etilo y el acrilato de 2-etilhexilo, así como el acrilato de behenilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de terc-butilo y el acrilato de ciclohexilo. En particular, también son adecuadas las mezclas de los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo, el propionato de vinilo, el éster vinílico del ácido versátil y el acetato de vinilo. Los compuestos compuestos aromáticos vinílicos adecuados son el tolueno vinílico, el alfa- y el para-metilestireno, el alfa-butilestireno, el 4-n-butilestireno, el 4-n-deciloestireno y, preferentemente, el estireno. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Ejemplos de éteres de vinilo son el metil éter de vinilo o el isobutil éter de vinilo. Se prefiere el éter vinílico de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Los hidrocarburos con 4 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos son el butadieno, el isopreno y el cloropreno. Los monómeros a) preferentes son los acrilatos de alquilo C1 a C10, los metacrilatos de alquilo C1 a C10, en particular los acrilatos y metacrilatos de alquilo C1 a C8, así como el estireno y sus mezclas. Se prefieren especialmente el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de n-hexilo, el acrilato de octilo y el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de 2-propilheptilo, el estireno y las mezclas de estos monómeros.

Monómeros b)

La mezcla de monómeros comprende preferentemente al menos el 0,1 % en peso, en particular del 0,1 % al 5 % en peso o del 0,5 % al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo ácido (monómero ácido). Los monómeros ácidos b) comprenden tanto los monómeros que contienen al menos un grupo ácido como sus anhídridos y sus sales. Los monómeros b) incluyen los ácidos mono y dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicos insaturados, los semiesteres de los ácidos dicarboxílicos alfa, beta-monoetilénicos insaturados, los anhídridos de los mencionados ácidos carboxílicos alfa, beta-monoetilénicos insaturados, así como los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, los ácidos fosfónicos o los fosfatos de dihidrógeno y sus sales solubles en agua, por ejemplo, sus sales de metales alcalinos. Algunos ejemplos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido acético vinílico y el ácido láctico vinílico. Los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen el ácido sulfónico de vinilo, el ácido sulfónico de estireno, el ácido sulfónico de acrilamidometilpropano, el acrilato de sulfopropilo y el metacrilato de sulfopropilo. Los monómeros b) preferentes son los ácidos carboxílicos C3-C8 y los ácidos dicarboxílicos C4-C8 insaturados alfa,beta-monoetilénicamente, por ejemplo, el ácido itacónico, el ácido crotónico, el ácido vinilacético, el ácido acrilamidoglicólico, el ácido acrílico y el ácido metacrílico, y sus anhídridos. Los monómeros b) particularmente preferentes son el ácido itacónico, el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Los grupos ácido del monómero b) pueden estar todavía presentes sin neutralizar al comienzo de la polimerización y solo pueden neutralizarse total o parcialmente durante o después de la polimerización en emulsión mediante la adición de una base, en donde, por ejemplo, la adición de la base durante la polimerización en emulsión (es decir, después del comienzo de la reacción de polimerización) comienza después de que al menos el 5 % en peso, preferentemente del 10 % al 70 % en peso, de la mezcla total de monómeros esté presente en el recipiente de reacción en condiciones de polimerización. El agente neutralizador puede, por ejemplo, añadirse en una alimentación separada paralela a la alimentación de la mezcla de monómeros. Una vez añadidos todos los monómeros, en el recipiente de polimerización se encuentra preferentemente la cantidad de agente neutralizador necesaria para neutralizar al menos el 10 %, preferentemente del 10 % al 100 % o del 25 % al 90 % de equivalentes de ácido. Las bases adecuadas son, por ejemplo, la solución de hidróxido de sodio, la solución de hidróxido de potasio, el amoníaco (preferentemente en solución acuosa) o las aminas orgánicas, preferentemente las aminas terciarias, en particular las trialkilaminas, preferentemente con 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, como la trietilamina.

Monómeros c)

La mezcla de monómeros puede comprender opcionalmente al menos otro monómero c) diferente de los monómeros a) y b). Los monómeros c) se pueden usar, por ejemplo, del 0 % al 10 % en peso o del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 10 % en peso o del 0,1 % al 5 % en peso o del 0,2 % al 3 % en peso, sobre la cantidad total de monómeros.

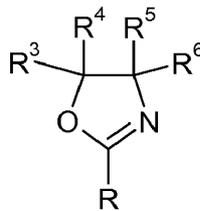
Los monómeros c) son, por ejemplo, monómeros neutros o no iónicos con mayor solubilidad en el agua, por ejemplo, las amidas o las N-alquilolamidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados antes mencionados, por

ejemplo, la llamada acrilamida, la metacrilamida, la N-metilolacrilamida y la N-metilmetacrilamida o el mono(met)acrilato de feniloxietilo. Otros monómeros c) son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilos, en particular los ésteres hidroxialquílicos de los ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-monoetilénicos antes mencionados, preferentemente los (met)acrilatos hidroxialquílicos C1-C10 como, por ejemplo, el acrilato de hidroxietilo, el metacrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo o el metacrilato de hidroxipropilo, así como el acrilato de 4-hidroxibutilo.

Otros monómeros c) son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos amino, en particular los ésteres aminoalquílicos de los ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-monoetilénicos antes mencionados, preferentemente los (me)acrilatos aminoalquílicos C1-C10 como, por ejemplo, el (me)acrilato de 2-aminoetilo o el metacrilato de terc-butilaminoetilo. Además, los nitrilos de los ácidos carboxílicos C3-C8 insaturados alfa,beta-monoetilénicamente, como el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo, pueden considerarse monómeros c).

Los monómeros adecuados c) son también monómeros bifuncionales que, además de un doble enlace etilénicamente insaturado, tienen al menos un grupo glicídilo, un grupo oxazolina, un grupo ureido, un grupo análogo al ureido o un grupo carbonilo, y monómeros reticulantes que tienen más de un grupo polimerizable por vía radicalaria. Ejemplos de monómeros con un grupo glicídilo son los éteres de glicídilo etilénicamente insaturados y los ésteres de glicídilo, por ejemplo, los éteres de vinilo, alilo y metilo, el (met)acrilato de glicídilo. Ejemplos de monómeros con un grupo carbonilo son las diacetilamidas de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados antes mencionados, por ejemplo, la (me)acrilamida de diacetona y los ésteres del ácido acetoacético con los ésteres hidroxialquílicos de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados antes mencionados, por ejemplo, el (me)acrilato de acetilacetoxietilo.

Ejemplos de monómeros c) que tienen un grupo oxazolina son los de la fórmula:

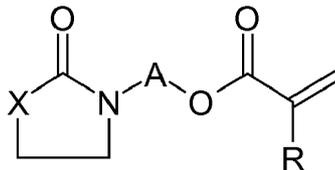


donde los restos tienen los siguientes significados:

R es un radical alqueno C2-20 que comprende al menos un grupo etilénicamente insaturado; R3, R4, R5, R6 se seleccionan independientemente de entre H, halógeno, alquilo C1-20, alqueno C2-20, arilo C6-20, arilalquilo C7-32, hidroxialquilo C1-20, aminoalquilo C1-20 y haloalquilo C1-20, preferentemente seleccionados de entre H, halógeno y alquilo C1-20.

Más preferentemente, los monómeros de oxazolina son al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en 2-vinil-2-oxazolina, 2-vinil-4-metil-2-oxazolina, 2-vinil-5-metil-2-oxazolina, 2-vinil-4-etil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-5,5-dimetil-2-oxazolina, 2-vinil-4,4,5,5-terametil-2-oxazolina, 2-isopropenil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5-metil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolina, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolina, 2-isopropenil-5,5-dimetil-2-oxazolina y 2-isopropenil-4,4,5,5-terametil-2-oxazolina. Se prefiere el uso de 2-vinil-2-oxazolina y/o 2-isopropenil-2-oxazolina, siendo especialmente preferente la 2-isopropenil-2-oxazolina (iPOx).

Ejemplos de monómeros c) con grupo ureido o grupo análogo al ureido son, por ejemplo, los de la fórmula



en la que X es CH₂, O, NH o NR¹ y R¹ es un grupo alquilo de C1 a C4, R es hidrógeno o metilo y A es un grupo enlazante divalente, preferentemente un grupo alquilo de C1 a C10 o un grupo alquilo de C2 a C4. Son particularmente preferentes los (me)acrilatos de ureidoalquilo con 1 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, especialmente el metacrilato de ureidoetilo (UMA).

Ejemplos de monómeros c) son también monómeros reticulantes que tienen más de un grupo radical polimerizable, en particular dos o más grupos de (me)acrilato tales como el di(me)acrilato de butanediol o el metacrilato de alilo.

Monómeros c) preferentes son los que permiten la reticulación posterior del polímero, por ejemplo con aminas

polifuncionales, hidrazidas, isocianatos o alcoholes. La reticulación también es posible mediante la reticulación con sales metálicas de los grupos carboxilo usando cationes metálicos polivalentes, por ejemplo, Zn o Al.

Se puede lograr una reticulación adecuada, por ejemplo, mediante el polímero que contiene grupos ceto o aldehído (preferentemente de 0,0001 a 1 mol, o de 0,0002 a 0,10 mol, o de 0,0006 a 0,03 mol) y la dispersión polimérica que contiene adicionalmente un compuesto que tiene al menos 2 grupos funcionales, en particular de 2 a 5 grupos funcionales, que entran en una reacción de reticulación con los grupos ceto o aldehído. Los grupos ceto o aldehído pueden unirse al polímero por copolimerización de monómeros adecuados c). Los monómeros c) adecuados son, por ejemplo, la acroleína, la metacroleína, las vinilcetonas con 1 a 20, preferentemente 1 a 10 átomos de C en el radical alquilo, el formilestireno, los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con uno o dos grupos ceto o aldehído o un aldehído y un grupo ceto en el radical alquilo, comprendiendo el radical alquilo preferentemente un total de 3 a 10 átomos de C, por ejemplo, los propanales (met)acrilalquilos. Además, también son adecuadas las N-oxoalquil(met)acrilamidas. Se prefiere especialmente el acetoacetil(met)acrilato, el acetoxietil(met)acrilato y sobre todo la diacetona acrilamida.

Compuestos que pueden sufrir una reacción de reticulación con los grupos ceto o aldehído son, por ejemplo, compuestos con grupos hidrazida, hidroxilamina, éter de oxima o amino. Los compuestos adecuados con grupos hidrazida son, por ejemplo, hidrazidas de ácido policarboxílico con un peso molecular de hasta 500 g/mol. Los compuestos de hidrazida preferentes son las dihidrazidas de ácido dicarboxílico, preferentemente con 2 a 10 átomos de C. Algunos ejemplos son la dihidrazida del ácido oxálico, la dihidrazida del ácido malónico, la dihidrazida del ácido succínico, la dihidrazida del ácido glutárico, la dihidrazida del ácido adípico, la dihidrazida del ácido sebácico, la dihidrazida del ácido fumárico, la dihidrazida del ácido itacónico y/o la dihidrazida del ácido isoftálico. Se prefieren especialmente la dihidrazida del ácido adípico, la dihidrazida del ácido sebácico y la dihidrazida del ácido isoftálico. Los compuestos adecuados con grupos amino son, por ejemplo, la etilendiamina, la propilendiamina, la tetrametilendiamina, la pentametilendiamina, la hexametilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina, las polietileniminas, las polivinilformamidas parcialmente hidrolizadas, los aductos de óxido de etileno y óxido de propileno, como las "Jeffaminas", la ciclohexanodiamina y la xililendiamina. El compuesto con los grupos funcionales se pueden añadir en cualquier momento a la composición o a la dispersión del polímero. En la dispersión acuosa no se produce todavía la reticulación con los grupos ceto o aldehído. Solo durante el secado se produce la reticulación en el sustrato recubierto. La cantidad del compuesto con los grupos funcionales es preferentemente tal que la relación molar de los grupos funcionales con los grupos ceto y/o aldehído del polímero 1 : 10 a 10 : 1, en particular 1 : 5 a 5 : 1, especialmente preferente 1 : 2 a 2 : 1 y muy preferentemente 1 : 1,3 a 1,3 : 1 asciende a. En particular, se prefieren cantidades equimolares de los grupos funcionales y de los grupos ceto y/o aldehído.

Preferentemente, el polímero adhesivo disperso en la fase acuosa es un copolímero de estireno/acrilato formado por una mezcla de monómeros que comprende estireno y al menos un monómero seleccionado entre acrilatos de alquilo C1 a C20 y metacrilatos de alquilo C1 a C20, por ejemplo, una mezcla de monómeros que contenga o esté compuesta por del 40 % al 70 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C2 a C8 (preferentemente acrilato de butilo o acrilato de etilo), del 25 % al 55 % en peso de estireno y del 0,5 % al 5 % en peso de monómeros ácidos.

También se prefieren como polímeros adhesivos dispersos en la fase acuosa los polímeros de acrilato formados a partir de una mezcla de monómeros que contenga o esté compuesta por un 75 % a un 90 % en peso de al menos un acrilato de alquilo C2 a C8 (preferentemente acrilato de etilo, acrilato de butilo o acrilato de etilhexilo), un 5 % a un 20 % en peso de metil (me)acrilato y del 0,5 % al 5 % en peso de monómeros ácidos.

Preferentemente, los monómeros de la polimerización se seleccionan de tal manera que la temperatura de transición vítrea medida del polímero adhesivo se encuentra en el intervalo de -40 °C a +15 °C, en particular de -35 °C a +10 °C o de -10 °C a +10 °C. Variando selectivamente el tipo y la cantidad de monómeros, es posible para el experto según la invención preparar composiciones poliméricas acuosas cuyos polímeros tengan una temperatura de transición vítrea en el intervalo deseado. La orientación es posible mediante la ecuación de Fox. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) se aplica a un cálculo de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

En donde x^1, x^2, \dots, x^n son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros compuestos por uno solo de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores T_g de los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se indican, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 5, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros son, por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989.

En una forma de realización de la invención, se usa al menos un regulador de peso molecular en la polimerización por vía radicalaria. Esto permite reducir la masa molar del polímero de la emulsión mediante una reacción de terminación de la cadena. Los reguladores se unen así al polímero, generalmente al final de la cadena. La cantidad de los

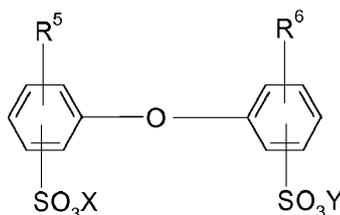
reguladores es, en particular, de 0,05 a 4 partes en peso, más preferentemente de 0,05 a 0,8 partes en peso y más preferentemente de 0,1 a 0,6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Los reguladores adecuados son, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol como el terc-butil mercaptano, el acrilato de etilo de ácido tioglicólico, el mercaptoetanol, el mercaptopropiltrimetoxisilano o el terc-dodecil mercaptano. Los reguladores son generalmente compuestos de bajo peso molecular, con un peso molecular inferior a 2000, en particular inferior a 1000 g/mol. Se prefieren el 2-etilhexiltioglicolato (EHTG), el isoocetil-3-mercaptopropionato (IOMPA) y el terc-dodecil mercaptano (tDMK).

La polimerización puede ser controlada por la semilla, es decir, en presencia de la semilla de polímero (látex de la semilla). El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas con un diámetro medio de partícula de 20 nm a 40 nm preferentemente. El látex de semillas se usa en una cantidad preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso, más preferentemente de 0,03 a 0,3 partes en peso, o de 0,03 a menos o igual a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Un látex a base de poliestireno o polimetilmetacrilato, por ejemplo, es adecuado. Un látex de semilla preferente es el de poliestireno.

En la polimerización en emulsión, los compuestos etilénicamente insaturados (monómeros) se polimerizan en agua, usando normalmente emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o estabilizadores como compuestos tensioactivos para estabilizar las gotas de monómero y las partículas de polímero formadas posteriormente a partir de los monómeros. Los tensioactivos se suelen usar en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar.

Se puede encontrar una descripción detallada de los coloides protectores adecuados en Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Volume XIV/1, Macromolecular Substances, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 411 a 420. Pueden considerarse emulsionantes tanto aniónicos como catiónicos y no iónicos. Preferentemente, se usan emulsionantes como sustancias tensioactivas cuyo peso molecular, a diferencia de los coloides protectores, suele ser inferior a 2000 g/mol. Por supuesto, si se usan mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo cual se puede comprobar en caso de duda por medio de algunas pruebas preliminares. Como tensioactivos se usan preferentemente emulsionantes aniónicos y no iónicos. Los emulsionantes acompañantes más comunes son, por ejemplo, los alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C8- a C36), mono-, di- y trialquifenoles etoxilados (EO-grad: 3 a 50, radical alquilo: C4 a C9), las sales de metales alcalinos de los ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, así como las sales alcalinas y de amonio de los sulfatos de alquilo (radical alquílico: C8 a C12), de alcanos etoxilados (grado EO: 4 a 30, radical alquilo: C12 a C18), de alquifenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, radical alquilo: C4 a C9), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C12 a C18) y de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo: C9 a C18).

Otros emulsionantes adecuados son los compuestos de la fórmula general



en la que R5 y R6 significan hidrógeno o Alquilo C4 a C14 y no son simultáneamente hidrógeno, y X e Y pueden ser iones de metales alcalinos y/o iones de amonio. Preferentemente, R5, R6 son radicales alquilo lineales o ramificados con 6 a 18 átomos de C o hidrógeno y en particular con 6, 12 y 16 átomos de C, donde R5 y R6 no son ambos hidrógeno al mismo tiempo. X e Y son preferentemente iones de sodio, potasio o amonio, siendo el sodio el más preferente. Son particularmente ventajosos los compuestos en los que X e Y son sodio, R5 es un radical alquilo ramificado con 12 átomos de C y R6 es hidrógeno o R5. A menudo se usan mezclas técnicas que tienen una proporción del 50 % al 90 % en peso del producto monoalquilado. Entre los productos comerciales de emulsionantes adecuados están, por ejemplo, Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekani® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25. Para la presente invención, se prefieren los emulsionantes iónicos o coloides protectores. Son particularmente preferentes los emulsionantes iónicos, especialmente las sales y los ácidos, como los ácidos carboxílicos, los ácidos sulfónicos y los sulfatos, sulfonatos o carboxilatos. En particular, también se pueden usar mezclas de emulsionantes iónicos y no iónicos.

La polimerización en emulsión puede iniciarse con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en agua son, por ejemplo, las sales de amonio y de metales alcalinos del ácido peroxodisulfúrico, como el peroxodisulfato de sodio, el peróxido de hidrógeno o los peróxidos orgánicos, como el hidroperóxido de terc-butilo. También son adecuados como iniciadores los llamados sistemas de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas de iniciadores Red Ox consisten en al menos un agente reductor principalmente inorgánico y un agente oxidante inorgánico u orgánico. El componente de oxidación son, por ejemplo, los iniciadores para la polimerización en emulsión ya mencionados

5 anteriormente. Los componentes reductores son, por ejemplo, sales de metales alcalinos del ácido sulfuroso, tales como el sulfito de sodio, el hidrógeno sulfito de sodio, sales alcalinas del ácido disulfuroso, tales como el disulfito de sodio, compuestos de adición de bisulfito de aldehídos alifáticos y cetonas, tales como el bisulfito de acetona, o agentes reductores tales como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o el ácido ascórbico. Los sistemas de iniciadores Red Ox se pueden usar con compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico puede presentarse en varios estados de valencia. Los sistemas iniciadores de Red Ox más comunes son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/disulfato de peróxido de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/disulfito de sodio, hidroperóxido de terc-butilo/ácido na-hidroximetano-sulfínico. Los componentes individuales, por ejemplo, el componente de reducción, también pueden ser mezclas, por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y el disulfito de sodio.

15 Los iniciadores mencionados se usan sobre todo en forma de soluciones acuosas, estando determinada la concentración inferior por la cantidad de agua que puede justificarse en la dispersión y estando la concentración superior determinada por la solubilidad del compuesto en cuestión en el agua. Generalmente, la concentración de los iniciadores es del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 0,5 % a 20 % en peso, de manera particularmente preferente del 1,0 % a 10 % en peso, con respecto a los monómeros a polimerizar. En la polimerización en emulsión también se pueden usar varios iniciadores diferentes.

20 La polimerización de la emulsión se lleva a cabo preferentemente a entre 30 °C y 130 °C, preferentemente a entre 50 °C y 90 °C. El medio de polimerización puede consistir en agua solamente, así como en mezclas de agua y líquidos miscibles con ella, como el metanol. Preferentemente, solo se usa agua. La polimerización en emulsión puede llevarse a cabo en forma de proceso de alimentación, incluyendo el modo de paso o gradiente. Durante la polimerización, se puede introducir una semilla de polímero para ajustar mejor el tamaño de las partículas.

25 El modo en que se añade el iniciador al recipiente de polimerización en el curso de la polimerización de emulsión acuosa por vía radicalaria es conocido por el experto medio en la materia. Puede introducirse completamente en el recipiente de polimerización o usarse de forma continua o escalonada en el transcurso de la polimerización de emulsión acuosa por vía radicalaria, dependiendo de su consumo. En concreto, esto depende de la naturaleza química del sistema iniciador, así como de la temperatura de polimerización. Preferentemente, se alimenta una parte y el resto se alimenta a la zona de polimerización según el consumo. Para eliminar los monómeros residuales, se suele añadir un iniciador incluso después del final de la polimerización en emulsión propiamente dicha, es decir, después de una conversión de los monómeros de al menos el 95 %. En el proceso de alimentación, los componentes individuales pueden añadirse al reactor desde arriba, en el lateral o desde abajo a través del fondo del reactor.

35 Durante la polimerización en emulsión, se obtienen generalmente dispersiones acuosas del polímero con contenidos de sólidos del 15 % al 75 % en peso, preferentemente del 40 % al 60 % en peso, más preferentemente mayores o iguales al 50 % en peso.

40 El polímero preparado de esta manera se usa preferentemente en forma de su dispersión acuosa. La distribución de tamaños de las partículas de la dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal y es preferentemente monomodal. El diámetro medio de las partículas de polímero dispersas en la dispersión acuosa es preferentemente superior a 200 nm, preferentemente superior a 250 nm, por ejemplo de 200 nm a 400 nm o de 250 nm a 350 nm. La medición de los diámetros medios de las partículas xPCS y la distribución del tamaño de las partículas se realiza mediante espectroscopia de correlación de fotones (norma ISO 13321:1996). Existe una distribución monomodal del tamaño de las partículas de la dispersión cuando solo hay un único máximo en la medición de la distribución del tamaño de las partículas.

50 La dispersión preferente del polímero adhesivo es una dispersión polimérica acuosa que contiene partículas de polímero dispersas en agua que tienen un diámetro medio de partícula superior a 200 nm, preferentemente superior a 250 nm, en el que las partículas de polímero tienen una distribución monomodal del tamaño de partícula y una temperatura de transición vítrea uniforme,

55 preparado por polimerización en emulsión radicalaria de una mezcla de monómeros única (es decir, por preparación en un solo paso) que contiene monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por vía radicalaria,

usando una semilla de polímero, menos de 0,8 partes en peso, preferentemente menos o igual a 0,5 partes en peso de emulsionante, con respecto a 100 partes en peso de monómeros, sin adición de coloides protectores y sin formación in situ de coloides protectores, en donde la mezcla de monómeros está formada por

60 a) al menos el 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros,

65

b) al menos un 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero que contenga al menos un grupo ácido;

c) opcionalmente, al menos otro monómero diferente de los monómeros a) y b);

5 em donde la alimentación de la mezcla de monómeros durante la polimerización se efectúa a una primera velocidad de alimentación y al menos a una segunda velocidad de alimentación, en donde la primera velocidad de alimentación es preferentemente más lenta que la segunda velocidad de alimentación y en donde los grupos ácido de los monómeros b) se neutralizan total o parcialmente durante la polimerización en emulsión mediante la alimentación de una base, en donde la alimentación de la base durante la polimerización en emulsión comienza después de que al menos el 5 % en peso, preferentemente del 10 %
10 al 70 % en peso, de la mezcla total de monómeros esté presente en el recipiente de reacción en condiciones de polimerización. Los diámetros y la distribución del tamaño de las partículas se miden mediante espectroscopia de correlación de fotones (norma ISO 13321:1996).

15 El principio de preparación de esta dispersión polimérica preferente se basa en la formación controlada por semillas de partículas poliméricas uniformes y grandes en dispersión acuosa, evitando en gran medida la formación de oligómeros y polímeros solubles en agua. La polimerización está preferentemente libre de emulsificantes o es baja en emulsificantes en el sentido de que se añaden menos de 0,8, preferentemente menos o igual a 0,5 partes en peso de emulsificante, basado en 100 partes en peso de monómeros, para estabilizar la dispersión polimérica según la invención. Los emulsionantes son sustancias no poliméricas, anfífilas y tensioactivas que se añaden a la mezcla de polimerización antes o después de la polimerización. Pequeñas cantidades de emulsionantes, por ejemplo, debido al uso de semillas de polímeros estabilizados con emulsionantes, son inofensivas. Preferentemente, se usa un total de menos de 0,3 partes en peso o menos de 0,2 partes en peso de emulsionante, por ejemplo, de 0,05 a 0,8 partes en peso, o de 0,05 a 0,5 partes en peso, o de 0,05 a 0,3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros o sin emulsionante. La estabilización de la dispersión polimérica resultante se consigue preferentemente mediante el procedimiento de conducción especial. Se basa en una alimentación inicial lenta de monómeros en presencia de una cantidad muy pequeña de semilla de polímero (control de semilla), seguida de la neutralización de los monómeros ácidos usados en el curso de la polimerización.

30 La polimerización se realiza preferentemente sin la adición de coloides protectores y sin la formación in situ de coloides protectores. Los coloides protectores son compuestos poliméricos que fijan grandes cantidades de agua al disolverse y que son capaces de estabilizar dispersiones de polímeros insolubles en agua. A diferencia de los emulsionantes, no suelen reducir la tensión interfacial entre las partículas de polímero y el agua. El peso molecular medio de los coloides protectores, por ejemplo, es superior a 1000 g/mol.

35 Los grupos ácidos del monómero b) no están todavía neutralizados, preferentemente, al comienzo de la polimerización. La adición de la base durante la polimerización de la emulsión (es decir, después del inicio de la reacción de polimerización) comienza después de que al menos el 5 % en peso, preferentemente del 10 % al 70 % en peso, de la mezcla total de monómeros esté presente en el recipiente de reacción en condiciones de polimerización. El agente neutralizador puede añadirse, por ejemplo, en una alimentación separada paralela a la alimentación de la mezcla de monómeros. Una vez añadidos todos los monómeros, la cantidad de agente neutralizador necesaria para neutralizar al menos el 10 %, preferentemente del 10 % al 100 % o del 25 % al 90 % de equivalentes de ácido, está preferentemente contenida en el recipiente de polimerización.

45 Las bases adecuadas son, por ejemplo, la solución de hidróxido de sodio, la solución de hidróxido de potasio, el amoníaco o las aminas orgánicas, preferentemente las aminas terciarias, en particular las trialkilaminas que tienen preferentemente de 1 a 4 átomos de C en el grupo alquilo, tal como la trietilamina.

50 La polimerización está controlada preferentemente por la semilla, es decir, en presencia de la semilla de polímero (látex de la semilla). El látex de siembra es una dispersión acuosa de partículas de polímero finamente divididas con un diámetro medio de partícula de 20 nm a 40 nm preferentemente. El látex de semillas se usa en una cantidad preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso, más preferentemente de 0,03 a 0,3 partes en peso, o de 0,03 a menos o igual a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de monómeros. Un látex a base de poliestireno o de polimetilmetacrilato, por ejemplo, es adecuado. Un látex de semilla preferente es el de poliestireno.

55 Preferentemente, la mezcla de monómeros se añade después del inicio de la reacción de polimerización alimentando la mezcla de monómeros a una primera velocidad de alimentación y al menos a una segunda velocidad de alimentación, en donde la primera velocidad de alimentación puede ser más lenta que la segunda. Preferentemente, la primera velocidad de avance es más lenta que la segunda. Por ejemplo, la tasa de alimentación (media) se incrementa en un factor de 2 a 10 después de añadir del 3 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, de la mezcla total de monómeros. El aumento de la velocidad de avance puede producirse en una o en varias etapas o de forma continua.

65 La composición de adhesivo en dispersión puede aplicarse como agente de un solo componente, es decir, sin agentes reticulantes adicionales, en particular sin reticulantes de isocianato. Sin embargo, la composición de adhesivo en dispersión también puede comprender un polímero adhesivo reticulable disperso en la fase acuosa y al menos un

reticulante reactivo. Se trata entonces preferentemente de un adhesivo de dos componentes en el que se añade un componente reticulante, tal como un isocianato, preferentemente un isocianato emulsionable en agua.

5 Los poliuretanos también se pueden usar como polímeros adhesivos. Las dispersiones de poliuretano adecuadas se obtienen en principio haciendo reaccionar al menos un poliisocianato con al menos un compuesto que tiene al menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato y dispersando en agua. Entre los poliuretanos adecuados también se encuentran los llamados poliuretanos-poliureas, que tienen grupos de urea además de grupos de poliuretano. Preferentemente, la dispersión de poliuretano contiene al menos un poliuretano que comprende al menos un poliisocianato y al menos un poliol polimérico polimerizado en él. En particular, el poliuretano puede estar formado por al menos un poliisocianato y al menos un poliol polimérico. Los polioles poliméricos adecuados se seleccionan preferentemente entre los dioles de poliéster, los dioles de poliéter, los dioles de policarbonato y sus mezclas. El poliol polimérico tiene preferentemente un peso molecular medio en número de aproximadamente 500 g/mol a 5000 g/mol. Se prefieren los dioles poliméricos. Preferentemente, la dispersión de poliuretano contiene al menos un poliuretano que contiene al menos un poliisocianato y un componente de diol en forma copolimerizada, de los cuales a) 10-100 % en moles, con respecto a la cantidad total de dioles, tienen un peso molecular de 500 g/mol a 5000 g/mol y b) 0-90 % en moles, con respecto a la cantidad total de dioles, tienen un peso molecular de 60 g/moles a 500 g/mol.

Preferentemente, el poliuretano se compone de al menos un 40 % en peso, más preferentemente de al menos un 60 % en peso y más preferentemente de al menos un 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para producir el poliuretano, de al menos un diisocianato y al menos un diol de poliéter y/o diol de poliéster. Otros componentes adecuados hasta el 100 % en peso son, por ejemplo, los poliisocianatos enumerados a continuación con al menos tres grupos NCO y compuestos distintos de los polioles poliméricos con al menos dos grupos reactivos hacia los grupos isocianato. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, los dioles; las diaminas; los polímeros distintos de los polioles poliméricos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula; los compuestos que tienen dos átomos de hidrógeno activos y al menos un grupo ionógeno o iónico por molécula; y sus mezclas.

Preferentemente, el poliuretano tiene un punto de ablandamiento o de fusión en el intervalo de -50 °C a 150 °C, más preferentemente de 0 °C a 100 °C, y más preferentemente de 10 °C a 90 °C. De manera particularmente preferente, el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo de temperaturas mencionado.

Los poliuretanos preferentes se sintetizan a partir de:

- (a) al menos un diisocianato monomérico,
- 35 b) al menos un diol, en el que el componente b) comprende al menos un diol con un peso molecular medio en número comprendido entre 500 g/mol y 5000 g/mol,
- c) al menos un monómero diferente de los monómeros a) y b) que tiene al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo hacia los grupos isocianato, que además lleve al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo,
- 40 d) opcionalmente, al menos otro compuesto diferente de los monómeros a) a c) y que tiene al menos dos grupos reactivos seleccionados entre grupos hidroxilos alcohólicos, grupos aminos primarios o secundarios o grupos isocianatos, y
- e) opcionalmente, al menos un compuesto monovalente distinto de los monómeros a) a d) que tiene un grupo reactivo que sea un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

45 El componente b) consiste preferentemente en

- b1) del 10 % a 100 % en moles, con respecto a cantidad total del componente b), de dioles que tienen un peso molecular de 500 g/mol a 5000 g/mol,
- 50 b2) del 0 % a 90 % en moles, con respecto a la cantidad total del componente b), de dioles que tienen un peso molecular de 60 g/mol a menos de 500 g/mol.

De manera particularmente preferente, la relación entre los dioles b1) y los monómeros b2) es de 0,1 : 1 a 5:1, particularmente preferente 0,2 : 1 a 2 : 1. En particular, el diol b) se selecciona de entre el politetrahidrofurano, el óxido de polipropileno y los dioles de poliéster seleccionados entre los productos de reacción de los alcoholes dihidricos con los ácidos carboxílicos dihidricos y los dioles de poliéster a base de lactona.

En particular, se pueden mencionar los diisocianatos $X(NCO)_2$ como monómeros (a), en donde X es un radical hidrocarburo alifático no cíclico que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un radical hidrocarburo aralifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de estos diisocianatos son el diisocianato de tetrametileno, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de dodecametileno, el 1,4-diisocianatociclohexano, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis(4-isocianatociclohexilo)propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de p-xileno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), los isómeros del bis(4-isocianatociclohexilo) metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, y las mezclas formadas por estos compuestos.

Los diisocianatos de este tipo están disponibles comercialmente. Como mezclas de estos isocianatos, las mezclas de los respectivos isómeros estructurales del diisocianatotolueno y del diisocianatodifenilmetano son de particular importancia; en particular, la mezcla del 80 % en moles de 2,4-diisocianatotolueno y del 20 % en moles de 2,6-diisocianatotolueno es adecuada y preferente. Además, son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como el 2,4-diisocianatotolueno y/o el 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como el diisocianato de hexametileno o el IPDI, siendo la proporción de mezcla preferente de isocianatos alifáticos a aromáticos de 1:9 a 9:1, en particular 4 : 1 a 1 : 4 cantidades.

Los dioles (b1) pueden ser polioles de poliéster derivados, por ejemplo, de Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 19, pp. 62 a 65 son conocidos. Los polioles de poliéster preferentes son los que se obtienen haciendo reaccionar alcoholes dihídricos con ácidos carboxílicos dihídricos. En lugar de los ácidos policarboxílicos radicalarios, también se pueden usar los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para preparar los polioles de poliéster. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y opcionalmente sustituidos y/o insaturados, por ejemplo, por átomos de halógeno. Ejemplos de ello son: Ácido corcico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetraclorftálico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, donde y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico y el ácido dodecanedicarboxílico. Los alcoholes bivalentes son, por ejemplo Etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butileno-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanedioles, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Algunos ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

Los dioles (b1) también pueden ser dioles de policarbonato, como los que pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como constituyentes de los polioles de poliéster.

Los dioles (b1) también pueden ser poliésteres-dioles a base de lactona, que son homo- o copolímeros de lactonas, preferentemente productos de adición hidroxilo-terminados de lactonas a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Las lactonas preferentes son las derivadas de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, donde z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un radical alquilo C1 a C4. Algunos ejemplos son la épsilon-caprolactona, la beta-propiolactona, la gamma-butirolactona y/o la metilgamma-caprolactona y sus mezclas. Los componentes de arranque adecuados son, por ejemplo, los alcoholes dihídricos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes de construcción para los polioles de poliéster. Los polímeros correspondientes de epsilon-caprolactona son particularmente preferentes. Los dioles de poliéster inferiores o los dioles de poliéter también se pueden usar como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas, también se pueden usar los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Los dioles (b1) también pueden ser polieterdioles. Los polieterdioles se obtienen, en particular, por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina con ellos mismos, por ejemplo, en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos, opcionalmente en una mezcla o sucesivamente, a componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o anilina. Se prefieren los polieterdioles con un peso molecular de 500 a 5000, y especialmente de 600 a 4500. Los dioles de poliéter especialmente preferentes son el óxido de polipropileno y el politetrahidrofurano. Los politetrahidrofuranos adecuados pueden prepararse por polimerización catiónica del tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, tales como el ácido sulfúrico o el ácido fluorosulfúrico. Estos procesos de fabricación son conocidos por el experto. Los compuestos b1) adecuados son también los alfa,omega-diaminopolímeros que se pueden preparar por aminación de óxidos de polialquileno con amoníaco.

Solo los polieterdioles que constan de menos del 20 % en peso, con respecto a su peso total, de óxido de etileno entran en b1). Los polieterdioles con al menos un 20 % en peso de unidades de óxido de etileno incorporadas son polieterdioles hidrofílicos que pertenecen a los monómeros c).

Opcionalmente, también se pueden usar como monómeros las polihidroiolefinas b1), preferentemente las que tienen 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo, el alfa-omega-dihidroxipolibutadieno, los ésteres alfa-omega-dihidroxipolimetálicos o los ésteres alfa-omega-dihidroxipoliacrílicos como monómeros. Tales compuestos son conocidos, por ejemplo, por el documento EP-A 622 378. Otros polioles adecuados son los poliacetales, los polisiloxanos y las resinas alquídicas.

Preferentemente, al menos el 95 % en moles de los dioles b1) son poliesterdioles y/o politetrahidrofuranos. De manera particularmente preferente, solo se usan dioles de poliéster y/o politetrahidrofurano como dioles b1).

5 La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden aumentarse si, además de los dioles b1), se usan como dioles b2) de bajo peso molecular, con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 a 200 g/mol. Los monómeros b2) usados son principalmente los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la producción de poliésteres, siendo preferentes los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C, así como el pentano-1,5-diol y el neopentilglicol. Los dioles b2) son, por ejemplo Etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butileno-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanedioles, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Algunos ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefiere el neopentilglicol.

Para conseguir la dispersabilidad en agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen monómeros (c) distintos de los componentes (a) y (b), que llevan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo hacia los grupos isocianato y además al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede convertirse en un grupo hidrófilo, como componente constitutivo. En el texto siguiente, el término "grupos hidrófilos o potencialmente hidrófilos" se abrevia como "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con los isocianatos mucho más lentamente que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para construir la cadena principal del polímero. La proporción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de los componentes (a) a (f) es generalmente tal que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos (preferentemente grupos aniónicos o potencialmente aniónicos), con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e), es de 30 a 1000, preferentemente de 50 a 500 y de manera particular preferentemente de 80 a 300 mmol/kg. Los grupos (potencialmente) hidrófilos pueden ser no iónicos o, preferentemente, grupos (potencialmente) iónicos hidrófilos.

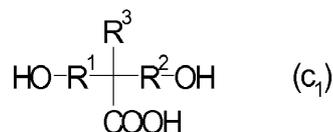
30 En particular, los éteres de polietilenglicol de preferentemente 5 a 100, preferentemente 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno son adecuados como grupos hidrófilos no iónicos. El contenido de unidades de óxido de polietileno es generalmente del 0 % al 10 %, preferentemente del 0 % al 6 % en peso con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e). Los monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son los dioles de óxido de polietileno con al menos 20 % en peso de óxido de etileno, monooles de óxido de polietileno y los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato que llevan un radical de polietilenglicol terminalmente eterificado. Dichos diisocianatos y los procesos para su preparación se describen en las especificaciones de las patentes US-A 3.905.929 y US-A 3.920.598 .

40 Los grupos iónicos hidrófilos son principalmente grupos aniónicos tales como el sulfonato, el carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales de metales alcalinos o de amonio, así como grupos catiónicos tales como los grupos de amonio, en particular los grupos amino terciarios protonados o los grupos de amonio cuaternario. Los grupos hidrófilos potencialmente iónicos son principalmente aquellos que pueden convertirse en los grupos hidrófilos iónicos mencionados anteriormente mediante simples reacciones de neutralización, hidrólisis o cuaternización, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Los monómeros (potencialmente) iónicos (c) figuran, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, vol. 19, pp. 311-313 y se describen en detalle por ejemplo en el documento DE-A 1 495 745.

50 Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c), los monómeros con grupos amino terciarios son de particular importancia práctica, por ejemplo: Tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquidialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquilaminas, en las que los radicales alquilo y las unidades de alcanodiol de estas aminas terciarias constan independientemente de 1 a 6 átomos de carbono. Además, también son adecuados los poliéteres que contienen átomos de nitrógeno terciarios con, preferentemente, dos grupos hidroxilos terminales, como los que pueden obtenerse de manera convencional por alcoxilación de aminas que contienen dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno amínico, por ejemplo, metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Estos poliéteres tienen generalmente un peso molecular de entre 500 g/mol y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se convierten en las sales de amonio bien con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes como el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico, ácidos hidrohálógenos o ácidos orgánicos fuertes, o bien por reacción con agentes cuaternizadores adecuados tales como haluros de alquilo C1 a C6 o haluros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

60 Los monómeros adecuados con grupos (potencialmente) aniónicos suelen ser ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y ácidos sulfónicos que llevan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren los ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, especialmente con 3 a 10 átomos de carbono, como también se describe en el documento US 3.412.054 . En particular, se prefieren los compuestos de la fórmula general (c1)

65



5 en la que R¹ y R² representan un alcanediilo (unidad) de C1 a C4 y R³ representa un alquilo (unidad) de C1 a C4 y, sobre todo, el ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Además, son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos, como el ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico. También son adecuados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular superior a 500 g/mol a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato, son conocidos del documento DE-A 39 11 827 . Se obtienen haciendo reaccionar compuestos de dihidroxilo con dianhídridos de ácido tetracarboxílico como el dianhídrido de ácido piromelítico o el dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico en una proporción molar de 2 : 1 a 1,05 : 1 disponible en una reacción de poliadición. Los monómeros (b2) enumerados como extensores de cadena y los dioles (b1) son particularmente adecuados como compuestos de dihidroxilo.

10 Los monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a los isocianatos pueden ser también ácidos aminocarboxílicos tales como la lisina, la beta-alanina o los ácidos aductos descritos en el documento DE-A 20 34 479 de diaminas diprimarias alifáticas en ácidos carboxílicos o sulfónicos alfa,beta-insaturados. Los compuestos de este tipo obedecen, por ejemplo, a la fórmula (c2)



20 en donde R⁴ y R⁵ son independientemente un resto alcanodiilo C1 a C6, preferentemente etileno; y X es COOH o SO₃H. Los compuestos de la fórmula (c2) particularmente preferentes son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las correspondientes sales de metales alcalinos, siendo el Na particularmente preferente como contraión. Además, son particularmente preferentes los aductos de las citadas diaminas diprimarias alifáticas con el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-B 1 954 090.

30 Si se usan monómeros con grupos potencialmente iónicos, su conversión en la forma iónica puede tener lugar antes, durante, pero preferentemente después de la poliadición de isocianato, ya que los monómeros iónicos suelen disolverse con dificultad en la mezcla de reacción. Los agentes neutralizantes son, por ejemplo, amoníaco, NaOH, trietanolamina (TEA), triisopropilamina (TIPA) o morfolina, o sus derivados. De manera particularmente preferente, los grupos sulfonato o carboxilato están presentes en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

35 Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y que opcionalmente son también componentes del poliuretano, sirven generalmente para la reticulación o la extensión de la cadena. En general, son más que los alcoholes no fenólicos divalentes, las aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, y los compuestos que llevan uno o más grupos amino primarios y/o secundarios además de uno o más grupos hidroxilo alcohólicos. Los alcoholes con una valencia superior a 2, que se pueden usar para ajustar un cierto grado de ramificación o de reticulación, son, por ejemplo, el trimetilolpropano, el glicerol o el azúcar.

45 Además, se consideran los monoalcoholes que, además del grupo hidroxilo, llevan otro grupo reactivo frente a los isocianatos, como los monoalcoholes con uno o más grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo, la monoetanolamina. Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se usan principalmente cuando la extensión de la cadena o la reticulación debe tener lugar en presencia de agua, ya que las aminas suelen reaccionar más rápidamente con los isocianatos que los alcoholes o el agua. Esto suele ser necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o de alto peso molecular. En estos casos, el procedimiento consiste en preparar prepolímeros con grupos isocianato, dispersarlos rápidamente en agua y, a continuación, alargar la cadena o reticularlos añadiendo compuestos con varios grupos amino reactivos frente a los isocianatos.

50 Las aminas adecuadas para este propósito son generalmente aminas polifuncionales del intervalo de peso molecular de 32 g/mol a 500 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino seleccionados del grupo de grupos amino primarios y secundarios. Algunos ejemplos son las diaminas tales como el diaminoetano, los diaminopropanos, los diaminobutanos, los diaminohexanos, la piperazina, la 2,5-dimetilpiperazina, el amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforona diamina, IPDA), 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, hidracina, hidrato de hidracina o triaminas como la dietilentriamina o el 1,8-diamino-4-aminometil-octano. Las aminas también se pueden usar en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes quiminas (véase, por ejemplo el documento CA-A 1 129 128), ketazinas (véase, por ejemplo, el documento US-A 4.269.748) o sales de amina (véase el documento US-A 4.292.226). También las oxazolidinas, descritas por ejemplo en el documento US-A 4.192.937 son poliaminas disfrazadas que se pueden usar para la preparación de los poliuretanos de la invención para la extensión de la cadena de los prepolímeros. Cuando se usan estas poliaminas capadas, generalmente se mezclan con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se

mezcla a continuación con el agua de dispersión o con una parte del agua de dispersión para que se liberen hidrolíticamente las poliaminas correspondientes. Preferentemente, se usan mezclas de di- y triaminas, especialmente mezclas de isoforona diamina (IPDA) y dietileno triamina (DETA).

5 Los poliuretanos contienen preferentemente del 1 % al 30 %, de manera particular preferentemente del 4 % al 25 % en moles, con respecto a la cantidad total de los componentes (b) y (d), de una poliamina que tiene al menos 2 grupos amino reactivos frente a los isocianatos como monómeros (d). Con el mismo fin, también se pueden usar como monómeros isocianatos superiores a los divalentes (d). Los compuestos disponibles comercialmente son, por ejemplo, el isocianurato o el biuret de diisocianato de hexametileno.

10 Los monómeros (e) que se usan opcionalmente son los monoisocianatos, los monoalcoholes y las aminas monoprimerias y secundarias. En general, su participación es de un máximo de 10 % en moles, con respecto a la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales suelen llevar otros grupos funcionales, como grupos olefínicos o grupos carbonilo, y sirven para introducir grupos funcionales en el poliuretano que permiten la dispersión o la reticulación o la posterior conversión de análogos poliméricos del poliuretano. Pueden considerarse monómeros como el isopropenil-a,a'-dimetilbencil isocianato (TMI) y ésteres del ácido acrílico o metacrílico tales como el acrilato de hidroxietilo o el metacrilato de hidroxietilo.

20 Se obtienen revestimientos con un perfil de propiedades particularmente bueno, en particular cuando se usan esencialmente solo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos como monómeros (a). Esta combinación de monómeros se complementa excelentemente como componente (c) con sales alcalinas de ácido diaminosulfónico; más particularmente con el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o sus correspondientes sales alcalinas, siendo la sal de Na la más adecuada, y una mezcla de DETA e IPDA como componente (d).

25 También se prefieren los poliuretanos, caracterizados porque los diisocianatos a) se seleccionan entre los diisocianatos de la fórmula $X(NCO)_2$, en donde X es un radical hidrocarbonado alifático no cíclico que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado cicloalifático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono, seleccionado preferentemente del grupo formado por el diisocianato de hexametileno, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, el 2,6-diisocianatotolueno, el 2,4-diisocianatotolueno y el diisocianato de tetrametileno o una mezcla de los mismos; los dioles b1) se seleccionan entre dioles de poliéster, dioles de policarbonato y dioles de poliéter; y el compuesto c) se selecciona entre ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos.

35 En el campo de la química de los poliuretanos, se conoce de manera general cómo se puede ajustar el peso molecular de los poliuretanos eligiendo las proporciones de los monómeros que reaccionan entre sí y la media aritmética del número de grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente, los componentes (a) a (e) y sus respectivas cantidades molares se eligen de forma que la relación A : B con

40 A es la cantidad molar de grupos isocianato y
B es la suma de la cantidad molar de grupos hidroxilos y la cantidad molar de grupos funcionales que pueden reaccionar con los isocianatos en una reacción de adición,

45 Que asciende a 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente 0,8 : 1 a 1,5 : 1, especialmente preferente 0,9 : 1 a 1.2 : 1. Muy preferentemente, la relación A : B se encuentra lo más cerca posible de 1 : 1.

50 Los monómeros (a) a (e) usados suelen llevar una media de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, de manera particular preferentemente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

55 La poliadición de los componentes (a) a (e) para producir el poliuretano se realiza preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente de hasta 150 °C bajo presión normal o bajo presión autógena. La producción de poliuretanos o de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida por el experto.

60 En el contexto de la presente invención, se entiende que una dispersión acuosa de poliuretano es una dispersión que comprende un disolvente acuoso como fase continua. Los disolventes acuosos adecuados son el agua y las mezclas de agua con disolventes miscibles en agua, por ejemplo los alcoholes, como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el sec-butanol, el tert-butanol, el n-hexanol y el ciclohexanol; glicoles, como el etilenglicol, el propilenglicol y el butilenglicol; los éteres metílicos o etílicos de los alcoholes dihidricos, el dietilenglicol, el trietilenglicol, los polietilenglicoles con pesos moleculares medios hasta aproximadamente 3000, el glicerol y el dioxano, así como las cetonas, como la acetona en particular. En una forma de realización particular, la dispersión de poliuretano está sustancialmente libre de disolventes orgánicos. En este contexto, se entiende que "esencialmente libre de disolventes orgánicos" significa que la proporción de disolventes orgánicos es como máximo del 5 % en peso, particularmente preferente como máximo del 1 % en peso, especialmente como máximo del 0,1 % en peso, con respecto al peso total del disolvente.

- 5 En una realización preferente, los poliuretanos se preparan en presencia de al menos un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos preferentes para la preparación de los poliuretanos son las cetonas, tales como la acetona y la metil etil cetona, y la N-metil pirrolidona. Se prefiere la acetona. Siempre que se use un disolvente al menos parcialmente miscible en agua para la producción de los poliuretanos, la dispersión de poliuretano según la invención puede contener, además de agua, el disolvente orgánico usado para la producción. Por supuesto, la preparación de las dispersiones de poliuretano según la invención puede llevarse a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico y éste puede ser posteriormente intercambiado parcial o totalmente por agua.
- 10 La composición acuosa de adhesivo en dispersión contiene al menos una polivinilpirrolidona (homopolímero de vinilpirrolidona) disuelta en la fase acuosa. El contenido de polivinilpirrolidona se ajusta preferentemente para que la viscosidad de la composición total a 23 °C sea de 10 s a 30 s, particularmente preferente de 11 s a 27 s o de 12 s a 26 s o de 13 s a 20 s, medida con el copa de flujo de viscosidad DIN nº 4 según la norma DIN EN ISO 2431:2011. El contenido de polivinilpirrolidona puede ser, por ejemplo, del 0,02 % al 2 % en peso, o del 0,04 % al 1,6 % en peso, particularmente preferente del 0,04 % al 1,2 % en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de adhesivo en dispersión.
- 15 La polivinilpirrolidona tiene preferentemente un valor K de 25 a 100, más preferentemente de 80 a 98, medido a 25 °C como solución al 1 % en agua.
- 20 El pH de la dispersión polimérica adhesiva se ajusta preferentemente a un pH superior a 5, en particular a un pH de entre 5,5 y 8.
- 25 Las composiciones adhesivas de dispersión preferentes tienen una viscosidad de 12 s a 26 s, particularmente preferente de 13 s a 20 s a 23 °C, medida con el copa de flujo de viscosidad DIN nº 4 según la norma DIN EN ISO 2431:2011.
- 30 Las composiciones adhesivas de dispersión preferentes tienen un valor superior a 120 minutos en el ensayo de espuma Billhöfer (ver ejemplos) medido a 250 m/min.
- 35 En el procedimiento según la invención, los artículos recubiertos de adhesivo pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre los laminados y los artículos adhesivos sensibles a la presión, preferentemente en procedimientos para pegar sustratos de gran superficie. Preferentemente, las láminas son láminas compuestas, en las que al menos dos láminas se unen mediante la composición acuosa de adhesivo en dispersión.
- 40 Para aplicaciones en procedimientos de laminado, preferentemente el adhesivo de laminado no es autoadhesivo. Los adhesivos no autoadhesivos son adhesivos que, a diferencia de los adhesivos sensibles a la presión, no tienen pegajosidad o ésta es muy baja a temperatura ambiente y se aplican preferentemente mediante presión y/o a temperatura elevada. La pegajosidad medida como pegajosidad de bucle es preferentemente inferior a 1,7 N/25 mm (adhesivo aplicado a un espesor de 20 µm sobre una película de poliéster de 12 µm de espesor, medido sobre acero a temperatura ambiente (20 °C) con una velocidad de pelado de 300 mm/min).
- 45 Para aplicaciones de fabricación de artículos adhesivos sensibles a la presión, la composición de adhesivo en dispersión tiene propiedades adhesivas sensibles a la presión. Un adhesivo sensible a la presión es un adhesivo viscoelástico cuya película fijada permanece permanentemente pegajosa y adhesiva cuando se seca a temperatura ambiente (20 °C). La adhesión a los sustratos es inmediata con una ligera presión de contacto. La pegajosidad del bucle es preferentemente superior a 1,7 N/25 mm, más preferentemente superior a 2 N/25 mm (adhesivo aplicado en un espesor de 20 µm sobre una película de poliéster de 12 µm de espesor, medido sobre acero a temperatura ambiente (20 °C) con una velocidad de pelado de 300 mm/min).
- 50 Las composiciones adhesivas de dispersión acuosa se pueden usar como tales o después de haber sido preparadas con los agentes auxiliares habituales. Entre los excipientes más comunes se encuentran las cargas, los colorantes, los agentes niveladores, los espesantes, preferentemente asociativos, los antiespumantes adicionales, los reticulantes, los plastificantes, los pigmentos, los estabilizadores de la luz, los biocidas, los agentes adherentes o los humectantes. Para mejorar la humectación de las superficies, pueden incluirse agentes auxiliares de humectación (agentes humectantes), por ejemplo, etoxilatos de alcoholes grasos, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/propilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad de aditivos es preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso, en particular de 0,1 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero (sólido). Las composiciones adhesivas de dispersión no requieren necesariamente la adición de antiespumantes adicionales, ya que su ventaja particular es que son especialmente poco espumosas cuando se aplican a los sustratos. Por lo tanto, la composición de adhesivo en dispersión está preferentemente libre de antiespumantes comúnmente usados, tales como antiespumantes a base de silicona o antiespumantes a base de aceite orgánico.
- 55
- 60
- 65 En particular, para la preparación de artículos adhesivos sensibles a la presión, la composición de adhesivo en dispersión puede contener al menos un agente adhesivo (resinas adhesivas) en una cantidad preferentemente de 5 a 40 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero adhesivo. Un adhesivo es un aditivo polimérico u

oligomérico para polímeros adhesivos o elastómeros en general que aumenta su autoadhesión (tack, autoadhesión) para que se adhieran firmemente a las superficies tras un breve periodo de ligera presión. Los adhesivos son, por ejemplo, resinas naturales, tales como las resinas de colofonia y sus derivados resultantes de la desproporción o la isomerización, la polimerización, la dimerización, la hidrogenación o las resinas terpénicas. Estos pueden estar en su forma de sal (con, por ejemplo, contraiones (cationes) monovalentes o polivalentes) o, preferentemente, en su forma esterificada. Los alcoholes usados para la esterificación pueden ser monohídricos o polihídricos. Algunos ejemplos son el metanol, el etanodiol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,2,3-propanethiol, el pentaeritritol. Además, se usan resinas de hidrocarburos, por ejemplo, resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburos basadas en compuestos de CH insaturados, tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno. Los adhesivos son conocidos, por ejemplo, de Adhesive Age, julio de 1987, página 19-23 o de Polym. Mater. Sci. Eng. 61 (1989), pp. 588-592. Los poliácridatos, que tienen un bajo peso molecular, se usan cada vez más como adhesivos. Preferentemente, estos poliácridatos tienen un peso molecular medio M_w inferior a 50000, en particular inferior a 30 000. Los poliácridatos se componen preferentemente de al menos un 60 %, en particular de al menos un 80 % en peso de (me)ácridatos de alquilo C1-C8. Son adecuados, por ejemplo, los polímeros y los oligómeros descritos en el documento WO 2013/117428 que tienen un peso molecular medio en peso inferior a 50.000 y una temperatura de transición vítrea de más o igual a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a menos o igual a $0\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de más o igual a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ a menos o igual a $0\text{ }^\circ\text{C}$, que se pueden preparar por polimerización en emulsión en presencia de al menos un regulador de peso molecular y que se pueden preparar a partir de una mezcla de monómeros que comprenda al menos un 40 % en peso de al menos un (me)ácridato de alquilo C1 a C20. También pueden prepararse in-situ agentes de pegajosidad adecuados en presencia del polímero adhesivo disperso, en particular como se describe en el documento WO 2013/117428.

Los agentes adherentes preferentes son las resinas de colofonia naturales o químicamente modificadas. Las resinas de colofonia se componen principalmente de ácido abiético o derivados del mismo. Los agentes adherentes pueden añadirse a la dispersión polimérica de forma sencilla. Preferentemente, los propios agentes adherentes están en forma de dispersión acuosa. La cantidad en peso del agente adherente es preferentemente de 5 a 100 partes en peso, de manera particular preferentemente de 10 a 50 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de polímero (sólido/sólido).

Preferentemente, la composición de adhesivo en dispersión para aplicaciones adhesivas sensibles a la presión contiene 60 - 95 partes en peso de polímero adhesivo sensible a la presión, 5-40 partes en peso de agente de pegajosidad y opcionalmente, de 0 a 10 partes en peso de otros ingredientes, tales como los agentes humectantes, espesantes, antiespumantes, agentes reticulantes, etc. antes mencionados.

Cuando se aplican las composiciones adhesivas de dispersión acuosa a las películas por medio de una máquina de recubrimiento con al menos un rodillo giratorio, se pueden usar procedimientos de recubrimiento conocidos, tales como el recubrimiento con rodillo, el recubrimiento con rodillo de grabado, el recubrimiento con rodillo de grabado. La velocidad de la banda del sustrato de película es de al menos 150 m/min, preferentemente de al menos 200 m/min, por ejemplo de 200 a 400 m/min.

En el procedimiento de fabricación de películas compuestas, se unen al menos dos películas usando la composición acuosa de adhesivo en dispersión. En este caso, la composición de adhesivo en dispersión o una formulación preparada de forma correspondiente se aplica a los sustratos de gran superficie que se van a pegar, preferentemente con un grosor de capa de $0,1\text{ g/m}^2$ a 20 g/m^2 , particularmente preferente de 1 g/m^2 a 7 g/m^2 . Después de un breve tiempo para que el agua de dispersión se desprenda (preferentemente después de 1 a 60 segundos), el sustrato recubierto puede laminarse con un segundo sustrato, siendo la temperatura, por ejemplo, de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, y la presión, por ejemplo, de 100 kN/m^2 a 3000 kN/m^2 , preferentemente de 300 kN/m^2 a 2000 kN/m^2 .

En el procedimiento de laminado de láminas compuestas según la invención, al menos dos láminas se unen preferentemente con la composición acuosa de adhesivo en dispersión de tal manera que la resistencia al pelado (después de 24 horas, a $23\text{ }^\circ\text{C}$ / 50 % de humedad relativa) es preferentemente $2,5\text{ N} / 15\text{ mm}$ o más, o de $3\text{ N} / 15\text{ mm}$ o más, o que las láminas unidas solo pueden separarse destruyendo al menos una de las láminas.

En el procedimiento según la invención, al menos una de las películas puede ser impresa o metalizada en la cara recubierta con la composición de adhesivo en dispersión. Los sustratos de láminas adecuados son, por ejemplo, láminas de polímeros, especialmente de poliolefinas termoplásticas (TPO) como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), por ejemplo, orientado, preferentemente polipropileno orientado biaxialmente (OPP) o polipropileno no orientado (CPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), ASA (copolímeros de acrilonitrilo/estireno/ácido acrílico), PUR (poliuretano), poliamida (PA), Poliéster, preferentemente tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), especialmente PVC blando, poliacetato, poli(met)acrilatos, policarbonatos o sus aleaciones plásticas, acetato de celulosa, celofán, metal, por ejemplo aluminio, recubierto (lecho) (por ejemplo con poliestireno). Por ejemplo, aluminio, láminas poliméricas recubiertas (depositadas por vapor) (en resumen: láminas metalizadas) tales como láminas de poliolefina metalizadas o láminas de poliéster metalizadas o láminas metálicas, por ejemplo, de estaño o de aluminio.

El sustrato de la película se selecciona preferentemente del grupo formado por el polietileno, el polipropileno orientado, el polipropileno no orientado, la poliamida, el tereftalato de polietileno, el poliacetato, el celofán, las películas metalizadas y las películas metálicas. Las películas de polímero, especialmente las de poliolefina, pueden recibir un tratamiento previo de corona si es necesario.

Las películas de este tipo pueden estar unidas entre sí o con una película de otro tipo, por ejemplo, películas de polímero con películas de metal, películas de polímero diferentes entre sí, etc. Las láminas mencionadas también pueden imprimirse con tintas, por ejemplo. El grosor de los sustratos de película puede ser, por ejemplo, de 5 μm a 100 μm , preferentemente de 5 μm a 40 μm .

En el caso de las películas compuestas, por ejemplo, el material de una primera película se selecciona de entre OPP, CPP, PE, PET y PA y el material de una segunda película se selecciona de entre OPP, CPP, PE, PET, PA y lámina metálica. En una forma de realización de la invención, la primera película y/o la segunda película están impresas o metalizadas en el lado respectivo que está recubierto con la composición de adhesivo en dispersión.

Las películas compuestas obtenidas según la invención son particularmente adecuadas para la producción de envases flexibles, por ejemplo para el envasado de productos alimenticios.

El tratamiento de la superficie de los sustratos de la película no es esencial antes del recubrimiento con una composición de adhesivo en dispersión. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si se modifica la superficie de los sustratos de la película antes del recubrimiento. Se pueden aplicar tratamientos superficiales comunes para reforzar la adhesión, por ejemplo, imprimación, tratamiento con plasma o tratamiento corona. El tratamiento corona u otros tratamientos de la superficie se llevan a cabo en la medida necesaria para lograr una humectabilidad suficiente con la composición de recubrimiento. Normalmente, un tratamiento de corona de unos 10 vatios por metro cuadrado y minuto es suficiente para este fin. Alternativa o adicionalmente, se pueden usar imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de la película y el revestimiento adhesivo. Además, las películas compuestas pueden tener capas funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas de impresión, capas de color o de laca o capas de protección. Las capas funcionales pueden estar en el exterior, es decir, en el lado del sustrato de la película que está orientado en sentido contrario al lado recubierto con adhesivo, o en el interior, entre el sustrato de la película y la capa adhesiva.

Los pesos de aplicación adecuados son, por ejemplo

Para la fabricación de películas compuestas: de 0,1 g a 20 g, particularmente preferente de 1 g a 6 g de sólido por m^2

Para otros laminados técnicos: de 0,5 g a 100 g, preferentemente de 2 g a 80 g, más preferentemente de 10 g a 70 g de sólido por m^2

Para la preparación de artículos adhesivos sensibles a la presión: de 0,1 g a 300 g, particularmente preferente de 2 g a 150 g de sólido por m^2 .

El procedimiento se puede usar para producir artículos autoadhesivos. Los artículos están recubiertos, al menos parcialmente, con el adhesivo sensible a la presión. Las propiedades del adhesivo pueden ajustarse para que los artículos autoadhesivos puedan ser retirados después del pegado. Los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, etiquetas adhesivas, cintas adhesivas o películas adhesivas. Los materiales de soporte adecuados son, por ejemplo, el papel, las películas de plástico y las láminas metálicas. Las cintas autoadhesivas según la invención pueden ser cintas recubiertas por una o ambas caras con las sustancias mencionadas. Las etiquetas autoadhesivas pueden ser de papel o de una película termoplástica. Se prefieren las cintas adhesivas de película termoplástica. Las películas termoplásticas adecuadas incluyen películas hechas de poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefinas, películas hechas de poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno), cloruro de polivinilo o poliacetato. Las superficies de las películas de polímero termoplástico son preferentemente tratadas con corona. Las etiquetas están recubiertas de adhesivo por una cara. Los sustratos preferentes para los artículos autoadhesivos son el papel y las películas de polímero.

Los artículos autoadhesivos están al menos parcialmente recubiertos con un adhesivo sensible a la presión en al menos una superficie. La aplicación suele ir seguida de una fase de secado para eliminar el agua o los disolventes. El agua puede eliminarse mediante el secado a, por ejemplo, de 50 °C a 150 °C. Los sustratos recubiertos obtenidos de esta manera se usan, por ejemplo, como artículos autoadhesivos, como etiquetas adhesivas, cintas adhesivas o películas adhesivas. Para ello, los soportes pueden cortarse en cintas adhesivas, etiquetas adhesivas o películas adhesivas antes o después de aplicar el adhesivo. Para su uso posterior, la cara de los sustratos recubierta con el adhesivo sensible a la presión puede cubrirse con un papel antiadherente, por ejemplo, un papel siliconado. Los sustratos a los que pueden aplicarse ventajosamente los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, metal, madera, vidrio, papel o plástico. Los artículos autoadhesivos están especialmente indicados para adherirse a superficies de envases, cajas de cartón, envases de plástico, libros, ventanas, barreras de vapor, carrocerías de vehículos, neumáticos o piezas de carrocería.

El procedimiento según la invención también se puede usar en otros procedimientos de laminado técnico además del laminado de películas compuestas, por ejemplo, para la fabricación de piezas interiores de automóviles, para el laminado de muebles y para el laminado de películas brillantes. Los sustratos a pegar pueden ser de madera, metal, plástico, cuero, piezas de fibra moldeadas, por ejemplo, tableros de MDF, o papel. En el laminado de películas brillantes, las películas poliméricas transparentes se adhieren a sustratos de papel.

Cuando se usa para el acabado de la superficie de un soporte sólido con un sustrato de película revestido según la invención, por ejemplo, una película decorativa, el sustrato de película revestido según la invención se adhiere, por ejemplo, a objetos hechos de madera, lo que también incluye materiales de fibra de madera adheridos tales como tableros de aglomerado u otros tableros hechos de materiales de celulosa, metal o plástico. Por ejemplo, los muebles o las piezas de mobiliario se laminan con el sustrato de película revestida o las piezas del interior del automóvil se laminan con el sustrato de película revestida de, por ejemplo, PVC o TPO. Las dispersiones de poliuretano son especialmente adecuadas como adhesivos para laminar molduras rígidas con películas decorativas flexibles.

Las ventajas particulares del procedimiento según la invención son en particular:

- no hay formación de espuma o es muy ligera durante el recubrimiento, incluso sin usar antiespumantes a base de silicona o de aceite
- conformidad con la legislación alimentaria
- no reacciona (no aumenta la viscosidad) con los reticulantes de isocianato
- mejores propiedades ópticas (por ejemplo, menor o nula turbidez de la película)
- propiedades reológicas de la composición de adhesivo en dispersión muy adecuadas para el revestimiento con máquinas
- buena resistencia al pelado con el laminado de película compuesta

Ejemplos

Materiales de entrada:

Dispersión A:

dispersión acuosa de polímero de estireno/acrilato de un polímero adhesivo a base de acrilato de n-butilo, estireno y ácido acrílico; contenido de sólidos 46 %; temperatura de transición vítrea +7 °C.

Epotal® FLX 3628 X

aproximadamente un 53 % de dispersión polimérica acuosa de acrilato de un polímero adhesivo a base de ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico

Epotal® FLX 3621

aproximadamente un 53 % de dispersión acuosa de poliuretano de un polímero adhesivo a base de un elastómero de poliéter-poliuretano

Luvitec® K90:

Polivinilpirrolidona con un valor K de 88,0 a 92,0 (medido como solución al 1 % a 25 °C en agua), usada como solución al 20 % en agua

Luvitec® K30:

Polivinilpirrolidona con un valor K de 27,0 - 33,0... (medido como solución al 1 % a 25 °C en agua), usado como solución al 20 % en agua

Tego® Antiespuma 2291:

Antiespumante a base de aceite de parafina

Basonat® LR 9056

Reticulante a base de un isocianurato de diisocianato de hexametileno

Ejemplos 1 - 14

La composición de los ejemplos y los resultados de la prueba de espuma Billhöfer se resumen en la Tabla 1.

La viscosidad se midió con el copa de flujo de viscosidad DIN nº 4 según la norma DIN EN ISO 2431:2011.

Tabla 1: Composición de composiciones adhesivas en dispersión, pruebas de espuma

Ejemplo	Dispersión de polímeros en 100 partes en peso	Partes por peso de aditivos	FG ¹⁾ [% en peso]	Viscosidad [s]	Prueba de espuma [min]
1	Dispersión A	0,2 Tego® Antifoam 2291	45,6	19,5	> 120
		4 Luvitec® K90.			

ES 2 925 911 T3

Ejemplo	Dispersión de polímeros en 100 partes en peso	Partes por peso de aditivos	FG ¹⁾ [% en peso]	Viscosidad [s]	Prueba de espuma [min]
2	Dispersión A	0,2 Tego® Antifoam 2291	48,1	26,5	> 120
		4 Luvitec® K90			
		5 Basonat® LR 9056			
3 ²⁾	Dispersión A	0,2 Tego® Antifoam 2291	46,6	12,5	90
4	Dispersión A	4 Luvitec® K90	45,6	19,5	> 120
5 ²⁾	Dispersión A	-	46,6	12,5	6
6	Dispersión A	2 Luvitec® K90	46,1	15,0	> 120
7	Dispersión A	1 Luvitec® K90	46,3	14,0	> 120
8	Dispersión A	4 Luvitec® K30	45,6	14,0	62
9 ²⁾	Epotal® FLX 3628 X	-	46,0	13,5	4
10	Epotal® FLX 3628 X	2 Luvitec® K90	45,5	17,5	18
11 ²⁾	Epotal® FLX 3628 X	0,2 Tego® Antifoam 2291	46,0	13,5	53
12 ²⁾	Epotal® FLX 3621	-	45,0	12,5	2
13	Epotal® FLX 3621	0,2 Luvitec® K90	45,0	19,0	23
14 ²⁾	Epotal® FLX 3621	0,2 Tego® Antifoam 2291	45,0	12,5	> 120
1) Contenido de sólidos ²⁾ Comparación					

Los resultados muestran una tendencia significativamente menor a la formación de espuma para los ejemplos según la invención (con polivinilpirrolidona) que para los ejemplos no según la invención sin polivinilpirrolidona.

5

Pruebas de aplicación:
Prueba de espuma Billhöfer

10

El probador de espuma consiste en un recipiente de almacenamiento con un volumen de 1000 ml, un rodillo liso con un diámetro de 100 mm, que se sumerge aproximadamente 10 mm en la dispersión de prueba, y una escobilla de goma de plástico. Se añaden al recipiente de almacenamiento, a temperatura ambiente, 500 ml de la dispersión de polímero que hay que ensayar. En el momento $x=0$ min, el rodillo liso se pone a una velocidad de rotación de 250 rpm mediante un motor. El final de la prueba se alcanza en cuanto las primeras cantidades de la dispersión de la prueba sobrepasan el borde del recipiente de almacenamiento, pero a más tardar después de 120 min.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de artículos revestidos con adhesivo, en el que una composición acuosa de adhesivo en dispersión que contiene
- (a) al menos un polímero adhesivo disperso en la fase acuosa, y
(b) al menos una polivinilpirrolidona disuelta en la fase acuosa,
- 10 se aplica a un sustrato de película mediante una máquina de revestimiento con al menos un rodillo giratorio, en donde la velocidad de la banda del sustrato de película es mayor o igual a 150 m/min, preferentemente mayor o igual a 200 m/min, y en donde el sustrato de película revestido se adhiere opcionalmente a otro sustrato.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** los artículos recubiertos de adhesivo se seleccionan entre los laminados y los artículos adhesivos sensibles a la presión.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los artículos son películas compuestas, en donde al menos dos películas se adhieren entre sí usando la composición acuosa de adhesivo en dispersión.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión tiene un valor superior a 120 minutos en el ensayo de espuma Billhöfer medido tal como se indica en la descripción a 250 m/min.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la polivinilpirrolidona presenta un valor K de 25 a 100, medido a 25 °C como solución al 1 % en agua.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión contiene
- 30 (i) del 30 % al 60 % en peso del al menos un polímero adhesivo; y
(ii) del 0,02 % al 2 % en peso de la polivinilpirrolidona.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el polímero adhesivo presenta una temperatura de transición vítrea de -40 °C a +15 °C, preferentemente de -10 °C a +10 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión contiene
- (i) al menos un polímero adhesivo disperso en la fase acuosa, y
(ii) polivinilpirrolidona disuelta en la fase acuosa
- 45 en el que el polímero adhesivo se selecciona de entre los poliuretanos y los polímeros que se pueden preparar por polimerización en emulsión radicalaria de monómeros etilénicamente insaturados y polimerizables por vía radicalaria, que contiene
- 50 a) al menos el 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros,
- 55 b) al menos un 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido acético de vinilo, ácido láctico de vinilo, ácido sulfónico de vinilo, ácido sulfónico de estireno, ácido sulfónico de acrilamidometilpropano, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo y mezclas de estos monómeros; c) opcionalmente, al menos otro monómero diferente de los monómeros a) y b).
- 60 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión comprende, como polímero adhesivo, al menos un poliuretano que se sintetiza a partir de
- (a) al menos un diisocianato monomérico,
(b) al menos un diol de los cuales
- 65 b1) del 10 % al 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 500 g/mol a 5000 g/mol, y

- b2) del 0 % al 90 % en moles, con respecto a la cantidad total de los dioles (b), presentan un peso molecular de 60 g/mol a 500 g/mol,
- c) al menos un monómero distinto de los monómeros a) y b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, que además lleva al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo, y
- d) opcionalmente, al menos otro compuesto distinto de los monómeros a) a c) con al menos dos grupos reactivos seleccionados de entre grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato, y
- e) opcionalmente, al menos un compuesto monovalente distinto de los monómeros a) a d) con un grupo reactivo que es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

10. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** los diisocianatos a) se seleccionan de entre diisocianatos de la fórmula $X(\text{NCO})_2$, en donde X es un radical de hidrocarburo alifático no cíclico con de 4 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático con de 6 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aromático con de 6 a 15 átomos de carbono o representa un radical de hidrocarburo aralifático con de 7 a 15 átomos de carbono, seleccionado preferentemente del grupo formado por el diisocianato de hexametileno, el 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, el 2,6-diisocianatotolueno, el 2,4-diisocianatotolueno y el diisocianato de tetrametilxilileno o una mezcla de los mismos; los dioles b1) se seleccionan de entre dioles de poliéster, dioles de policarbonato y dioles de poliéter; y el compuesto c) se selecciona de entre ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizado porque** el contenido de grupos aniónicos o potencialmente aniónicos en el poliuretano es de 30 mmol/kg a 1000 mmol/kg de poliuretano.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión contiene, como polímero adhesivo, al menos un polímero que se puede preparar por polimerización en emulsión radicalaria de monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por vía radicalaria, que comprende

- a) del 60 % al 99,9 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo de C1 a C20, metacrilatos de alquilo de C1 a C20, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, y
- b) del 0,1 % al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero que tiene al menos un grupo ácido seleccionado de entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido itacónico, y
- c) del 0 % a 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de otros monómeros que difieren de los monómeros a) a b) y se seleccionan del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, mono(met)acrilato de feniloxiglicol, monómeros que contienen grupos hidroxilo, monómeros que contienen grupos amino, nitrilos de ácidos carboxílicos C3-C8 insaturados alfa,beta-monoetilénicamente, monómeros bifuncionales que, además de un doble enlace etilénicamente insaturado, presentan al menos un grupo glicídilo, un grupo oxazolona, un grupo ureido o un grupo análogo al ureido, y monómeros reticulantes que presentan más de un grupo polimerizable por vía radicalaria.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 12, **caracterizado porque** los monómeros a) se seleccionan de entre acrilatos de alquilo C1 a C10, metacrilatos de alquilo C1 a C10 y estireno.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 12 a 13, **caracterizado porque** los monómeros a) se usan en una cantidad de al menos el 80 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros, y se seleccionan del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C10, metacrilatos de alquilo C1 a C10, estireno y una mezcla de los mismos; y los monómeros b) se usan en una cantidad del 0,5 % a 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros, y se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y una mezcla de los mismos.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 12 a 14, **caracterizado porque** el polímero adhesivo disperso en la fase acuosa es un copolímero de estireno/acrilato formado a partir de una mezcla de monómeros que comprende estireno y al menos un monómero seleccionado de entre acrilatos de alquilo C1 a C20 y metacrilatos de alquilo C1 a C20.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 12 a 15, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión comprende partículas de polímero dispersas en agua con un diámetro medio de partícula superior a 200 nm, preferentemente superior a 250 nm, teniendo las partículas de polímero una distribución monomodal del tamaño de partícula y una temperatura de transición vítrea uniforme,

producida por polimerización por emulsión radicalaria de una mezcla monomérica única que contiene monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables por vía radicalaria, usando una semilla de polímero,

menos de 0,8 partes en peso de emulsionante, con respecto a 100 partes en peso de monómeros, sin adición de coloides protectores y sin formación in situ de coloides protectores, estando la mezcla de monómeros compuesta por

- 5 a) al menos el 60 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo C1 a C20, metacrilatos de alquilo C1 a C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, haluros vinílicos, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos que contienen de 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces y mezclas de estos monómeros,
- 10 b) al menos un 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, de al menos un monómero con al menos un grupo ácido;
- c) opcionalmente, al menos otro monómero diferente de los monómeros a) y b);
- 15 en donde la alimentación de la mezcla de monómeros durante la polimerización se efectúa a una primera velocidad de alimentación y al menos a una segunda velocidad de alimentación, en donde la primera velocidad de alimentación es preferentemente más lenta que la segunda velocidad de alimentación y en donde los grupos ácidos de los monómeros b) se neutralizan total o parcialmente durante la polimerización en emulsión mediante la alimentación de una base, en donde la alimentación de la base durante la polimerización en emulsión comienza después de que al menos el 5 % en peso, preferentemente del 10 %
- 20 al 70 % en peso, de la mezcla total de monómeros esté presente en el recipiente de reacción en condiciones de polimerización.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión comprende al menos un polímero adhesivo reticulable disperso en la fase acuosa y al menos un reticulante reactivo.

25 18. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el reticulante es un poliisocianato.

19. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el material del sustrato de la película se selecciona del grupo que consiste en polietileno, polipropileno orientado, polipropileno no orientado, poliamida, tereftalato de polietileno, poliacetato, celofán, películas metalizadas y películas metálicas.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la composición de adhesivo en dispersión está libre de antiespumantes a base de silicona y/o libre de antiespumantes a base de aceites orgánicos.

35 21. Uso de una composición acuosa de adhesivo en dispersión que comprende

- (a) al menos un polímero adhesivo disperso en la fase acuosa, y
(b) polivinilpirrolidona disuelta en la fase acuosa

40 para la fabricación de películas revestidas a máquina con la composición de adhesivo en dispersión, preferentemente para la fabricación de películas compuestas, o para el laminado de cuerpos moldeados rígidos con películas decorativas flexibles revestidas a máquina con la composición de adhesivo en dispersión, en donde la composición acuosa de adhesivo en dispersión se aplica a un sustrato de película por medio de una máquina de revestimiento con al menos un rodillo giratorio, siendo la velocidad de la banda del sustrato de película de al menos 150 m/minuto.

45 22. Uso de polivinilpirrolidona como antiespumante para composiciones acuosas de adhesivo en dispersión aplicadas a un sustrato de película mediante una máquina de revestimiento con al menos un rodillo giratorio, en donde la velocidad de la banda del sustrato de película es de al menos 150 m/minuto.

50