

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 485**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2020** **PCT/EP2020/061586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2021** **WO21164893**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2020** **E 20720092 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2023** **EP 4045546**

54 Título: **Método para producir un adhesivo sensible a la presión (PSA) removible y adhesivo sensible a la presión así producido**

30 Prioridad:

20.02.2020 WO PCT/EP2020/054496

06.03.2020 WO PCT/EP2020/055960

18.03.2020 WO PCT/EP2020/057411

25.03.2020 WO PCT/EP2020/058359

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2024

73 Titular/es:

THE UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY
(50.0%)

Barrio Sarriena s/n
48940 Leioa (Bizkaia), ES y
BASQUE CENTER FOR MACROMOLECULAR
DESIGN AND ENGINEERING, POLYMAT
FUNDAZIOA (50.0%)

72 Inventor/es:

BADÍA, ADRIÁN;
LEIZA, JOSÉ RAMÓN y
BARANDIARAN, MARÍA JESÚS, DR.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 971 485 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

Método para producir un adhesivo sensible a la presión (PSA) removible y adhesivo sensible a la presión así producido

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo técnico de composiciones poliméricas, especialmente composiciones poliméricas que se van a usar en o como adhesivos, particularmente adhesivos sensibles a la presión.

Especialmente, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión (= PSA), particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua [es decir, agua en estado líquido] en condiciones neutras o básicas/alcalinas), así como a la composición polimérica así producida y a sus diversos usos, utilizaciones y aplicaciones.

Además, la presente invención también está dirigida a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), que comprende la composición polimérica inventiva y/o que se puede obtener usando la composición polimérica inventiva, así como a sus diversos usos, utilizaciones y aplicaciones.

Finalmente, la presente invención también se refiere al uso de una mezcla, particularmente una mezcla apropiada para usarse como un reticulador (es decir, agente de reticulación) en particularmente reacciones de polimerización por radicales, en donde la mezcla comprende un monómero monofuncional derivado de isosorbida que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono) y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende dos sustituyentes comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Debido a las crecientes preocupaciones medioambientales, los procesos de reciclado cada vez son más importantes. Especialmente, el reciclado de materiales es particularmente efectivo cuando diferentes clases de materiales se separan y reciclan individualmente. En este contexto, es especialmente importante eliminar también, particularmente sin dejar residuos, etiquetas, recubrimientos, cintas etc. de las superficies respectivas (p. ej., de botellas, cajas, bolsas, envases, envoltorios etc.) hechas, p. ej., de acero inoxidable, vidrio o plásticos tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), polietileno-tereftalato (PET) etc.

Por lo tanto, los adhesivos usados para unir o adherir estas etiquetas, recubrimientos, cintas etc. a las superficies respectivas deberían ser removibles, especialmente completamente removibles, en determinadas condiciones o a demanda, especialmente usando un método económico y respetuoso con el medio ambiente, mientras que de otra forma o en cualquier otro momento se adhieran de forma segura. En este contexto, sería especialmente ventajoso que dicho adhesivo fuera removible en condiciones neutras o básicas (es decir, alcalinas), particularmente en contacto con o bajo la acción de soluciones basadas en agua, ya que los materiales a reciclar se limpian de cualquier forma habitualmente en soluciones basadas en agua neutras o básicas (es decir, alcalinas). Además, dichos adhesivos deberían ser fácilmente aplicables y deberían adherirse rápidamente, particularmente sin el uso de condiciones extremas.

En general, los adhesivos pueden diseñarse para una aplicación bien permanente o removible. Los adhesivos permanentes forman una unión permanente con la superficie del adherente y solo pueden retirarse cuando se rompe (es decir, degrada) el adhesivo. Los adhesivos removibles se unen de forma temporal a una superficie y pueden entonces, idealmente, retirarse fácilmente sin dejar residuos en la superficie del adherente. Además, los adhesivos también pueden clasificarse por su método de adhesión, es decir, generalmente hay dos tipos diferentes: adhesivos reactivos y no reactivos, clasificación que se refiere a si el adhesivo reacciona químicamente con el fin de adherirse a una superficie o no.

En este contexto, especialmente en la industria de envasado y etiquetado, los adhesivos no reactivos se usan ampliamente, en particular los denominados adhesivos sensibles a la presión (= PSA) son omnipresentes y se ha mostrado que son altamente efectivos. Los adhesivos sensibles a la presión son materiales viscoelásticos que pueden adherirse fuertemente a superficies sólidas después de la aplicación de una ligera presión de contacto y en tiempos de contacto cortos, es decir, generalmente no es necesario agua, disolvente o calor para activar el adhesivo (es decir, la adhesión instantánea a una superficie puede lograrse sin activación), y que proporcionan una fuerza interna suficiente con el fin de no romperse antes de que se rompa la unión entre el adhesivo y la superficie. Las formulaciones de PSA a base de agua son especialmente populares en aplicaciones comerciales porque, entre otras cosas, no contienen ningún VOC u otros vapores nocivos. Por tanto, los adhesivos sensibles a la presión como materiales de adhesión instantánea forman parte de nuestra vida diaria, especialmente con respecto a bienes de consumo tales como etiquetas, cintas, bloc de notas e incluso recubrimientos en productos derivados de papel, así como botellas de acero inoxidable, vidrio, PP, PE o PET e incluso con respecto a la piel humana. Los adhesivos sensibles a la presión,

especialmente adhesivos sensibles a la presión a base de agua, son particularmente populares porque son efectivos en el tiempo, fáciles de aplicar y rentables, mientras simultáneamente son duraderos y versátiles.

Se han publicado diferentes enfoques para obtener adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, que poseen un determinado grado de degradabilidad o cualidad de removible en condiciones muy específicas.

- 5 Particularmente, en US 2013/0143991 A1 se proporcionan adhesivos sensibles a la presión que contienen homopolímeros de N-vinilcaprolactama (NVC), copolímeros de N-vinilpirrolidona (NVP) y mezclas de los mismos para su aplicación en vendajes cutáneos. Sin embargo, estos adhesivos sensibles a la presión tienen que comprender cantidades relativamente altas (es decir, entre el 20 y 60 % en peso) de dichos polímeros solubles en agua para permitir una cierta cualidad de removible cuando se exponen al agua; por encima de todo, estos adhesivos tienen que comprender cantidades incluso más altas (es decir, entre el 33 y 80 % en peso) de un plastificante para poder usarse como adhesivos sensibles a la presión. Por tanto, el rango de posibles aplicaciones de estos adhesivos es muy limitado y, además, estos adhesivos no son siempre lo suficientemente degradables o removibles en todas las condiciones requeridas.

- 15 También, en US 5,395,907 A y US 5,508,367 A se proporcionan adhesivos sensibles a la presión comprendidos por un copolímero de un monómero base soluble en agua y un macrómero soluble en agua. Sin embargo, estos adhesivos sensibles a la presión también requieren altas cantidades de monómeros solubles en agua y solo se obtienen en presencia de disolventes (es decir, VOC tales como acetato de etilo o alcohol isopropílico). También se requieren cantidades relativamente altas de un macrómero específico de una fórmula definida como parte de una síntesis relativamente compleja para producir dichos adhesivos sensibles a la presión.

- 20 Además, también se han intentado otros enfoques para producir adhesivos con un cierto grado de degradabilidad o cualidad de removible. En este contexto, una estrategia química empleada comúnmente es el uso de agentes de adhesividad solubles en agua/álcali que imparten pegajosidad; los agentes de adhesividad son habitualmente polímeros de baja masa molecular compuestos principalmente por fenoles de alquilo etoxilados y glicoles lineales o copolímeros de (met)acrilato que contienen cantidades elevadas de grupos carboxilo. Estas resinas de adhesividad solubles en agua/álcali pueden añadirse a las formulaciones respectivas de adhesivo, por tanto, haciéndolas removibles, hasta un cierto grado, bajo condiciones de agua (p. ej., caliente o fría) y/o alcalinas. Sin embargo, una desventaja principal de dicho enfoque es el hecho de que habitualmente son necesarias cantidades relativamente grandes (p. ej., entre el 50 y 70 % en peso) de estos agentes de adhesividad solubles en agua/álcali y, en condiciones de alta humedad, estos agentes de adhesividad tienden a migrar desde el adhesivo a o en el sustrato adyacente.
- 30 Además, una vez los agentes de adhesividad se solubilizan, los adhesivos no solubles en agua representan un problema de contaminación no degradable. Entre las diferentes clases de estas resinas de adhesividad solubles en agua/álcali, se ha comercializado una familia higroscópica sintética basada en polietiloxazolina con el nombre comercial Aquazole®. Cuando se incorpora entre el 50 y 70 % en peso de este tipo de resina de adhesividad en formulaciones de adhesivo para aplicaciones en papel, se ha reivindicado un cierto grado de cualidad de removible (véase, US 2009/0176711 A1).

- Otro enfoque alternativo para resinas solubles en alcalino (agentes de adhesividad) es el uso de coloides protectores solubles en agua, tal como p. ej., polivinilalcoholes, polivinil-metiléteres, polietilenoaminas, polietilenoiminas, polivinilpirrolidonas, derivados de poli(acrilamida), derivados de hidroxietil celulosa o carboximetil celulosa, en formulaciones de adhesivo respectivas (véase, p. ej., US 3,657,396 A o US 5,834,538 A). Estos coloides actúan como estabilizantes durante el proceso de polimerización en emulsión, usando diferentes cantidades dependiendo de la tasa deseada de rendimiento, por una parte, y la sensibilidad al agua, por otra parte. Como un ejemplo, el polivinilmetiléter se ha usado en el rango del 0,5 al 95 % en peso o, alternativamente, carboximetil celulosa en el rango del 0,1 al 30 % en peso. Es importante mencionar que los derivados de celulosa se han empleado en gran parte en aplicaciones de adhesivos cutáneos debido a su afinidad química, así como su biocompatibilidad. Para otras aplicaciones y utilización universal, estos coloides son menos apropiados. Por encima de todo, los coloides tienden a reducir el rendimiento de los adhesivos resultantes.

- Seung-Suk Baek et al., "Sustainable isosorbide-based transparent pressure-sensitive adhesives for optically clear adhesive and their adhesion performance: Isosorbide-based transparent pressure-sensitive adhesives", Polymer International, Vol. 66, No. 12, 1 de diciembre, 2017, páginas 1834-1840 se refiere a la síntesis de un acrilato de isosorbida (ISA) basado en biomasa en una reacción de un recipiente a temperaturas bajas con una técnica de goteo usando una bomba de jeringa y también se refiere a la preparación de adhesivos sensibles a la presión (PSA) acrílicos transparentes curados con UV compuestos por redes semi-interpenetrantes usando el monómero de ISA.

- Además, James J. Gallagher et al., "Isosorbide-based Polymetacrilatos", ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 3, No. 4, 6 de abril, 2015, páginas 662-667 se refiere a la síntesis de isosorbida metacrílica acetilada (AMI) en dos etapas empleando triflato de escandio(III) como catalizador para la esterificación en tándem de isosorbida con anhídrido acético y un anhídrido metacrílico.

Finalmente, US 2016/251371 A1 se refiere a un proceso para preparar di(met)acrilato de isosorbida mediante la transesterificación de alquil(met)acrilato con isosorbida que comprende las etapas de: (i) hacer reaccionar alquil(met)acrilato con isosorbida en presencia de un catalizador que comprende titanio(IV) o circonio(IV) y un

estabilizante en presencia de un agente azeotrópico que forma un azeótropo con el alcohol unido en el alquil(met)acrilato, (ii) retirar por destilación continua el azeótropo del agente azeotrópico y el alcohol, en donde las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo simultáneamente hasta que la isosorbida se ha convertido esencialmente completamente, (iii) añadir agua a la mezcla de productos que comprende (met)acrilato de isosorbida y se obtiene en las etapas (i) y (ii) y eliminar el hidrolizado del catalizador que comprende titanio(IV) o circonio(IV), (iv) destilar el alquil(met)acrilato no convertido y el agente azeotrópico de la mezcla de productos, (v) retirar por destilación el agua de la mezcla de productos, en donde la etapa (iv) también puede llevarse a cabo antes de la etapa (iii) y las etapas (iv) y (v) también pueden llevarse a cabo en una etapa de destilación.

Por tanto, en la técnica anterior, no existen composiciones poliméricas de alto rendimiento que sean apropiadas para usarse como o en adhesivos sensibles a la presión y que sean degradables o removibles en condiciones predefinidas, especialmente moderadas o suaves, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que proporcionen, al mismo tiempo, propiedades de rendimiento buenas o incluso mejoradas, particularmente adhesividad y adherencia así como cohesividad, especialmente para una multitud de diferentes utilizaciones y aplicaciones y/o para uso universal.

OBJETOS DE LA PRESENTE INVENCION

Lo que se necesita son, por tanto, adhesivos sensibles a la presión (= PSA) que sean removibles en condiciones (pre)definidas, especialmente suaves o moderadas, particularmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que, al mismo tiempo, posean propiedades adhesivas de alto rendimiento, particularmente propiedades de PSA de alto rendimiento, tales como p. ej., adhesividad, especialmente para una multitud de diferentes utilizaciones y aplicaciones y/o especialmente para utilización universal. La expresión "removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas)", tal y como se usa en la presente invención, se refiere particularmente a la cualidad de removible de los adhesivos inventivos en contacto con agua (es decir, agua en el estado líquido) en condiciones neutras o básicas (= alcalinas).

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para producir una composición polimérica, especialmente una composición polimérica que puede usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, en donde las desventajas y/o inconvenientes mencionados anteriormente de la técnica anterior deberían al menos evitarse parcialmente o incluso al menos superarse esencialmente.

Particularmente, es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir una composición polimérica que pueda usarse especialmente como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que esté preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex).

Especialmente, a la vista de la técnica anterior descrita en la presente memoria antes, otro problema subyacente a la presente invención es especialmente proporcionar una composición polimérica, especialmente una composición polimérica que puede usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), composición polimérica que es para al menos evitar parcialmente o al menos superar esencialmente las desventajas y/o inconvenientes mencionados anteriormente de la técnica anterior.

Especialmente, otro problema más abordado por la presente invención es el de proporcionar una composición polimérica, preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica que, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, proporciona una adhesión eficiente y duradera y es, al mismo tiempo, removible cuando se somete a un tratamiento en condiciones definidas y particularmente neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas).

Además, es otro objeto más de la presente invención proporcionar un método respectivo para producir una composición polimérica, preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica y su método de producción respectivo que deben ser compatibles con los requerimientos y

restricciones ambientales, especialmente evitando el uso de ingredientes o materiales perjudiciales y/o tóxicos (tales como p. ej., compuestos orgánicos volátiles VOC etc.) y/o no dando lugar a desechos altamente contaminantes.

Además, es otro objeto más de la presente invención proporcionar un método para producir una composición polimérica, preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica que debe ser tener una producción económica y rentable y debe ser fácil de usar y/o aplicar.

Especialmente, es otro objeto más de la presente invención proporcionar y/o desarrollar una nueva composición polimérica, preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), más preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), que es especialmente apropiada para usarse como o en adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y muestra propiedades mejoradas, especialmente adhesión mejorada, mientras, al mismo tiempo, es compatible con el medio ambiente, con una producción económica y rentable, así como fácil de usar y aplicar.

Además, es también otro objeto más de la presente invención proporcionar una mezcla que comprende un monómero monofuncional derivado de isosorbida y un monómero difuncional derivado de isosorbida y, cuando se incorpora en una composición polimérica (es decir, red polimérica), da lugar a la cualidad de removible de dicho polímero en condiciones definidas y particularmente neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), mezcla que es particularmente apropiada para incorporarse en una composición polimérica, especialmente una composición polimérica que puede usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, preferiblemente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), y/o mezcla que es particularmente apropiada para proporcionar una composición polimérica con grupos funcionales, especialmente grupos éster y/o grupos hidroxilo, particularmente dando lugar, cuando se incorpora en una composición polimérica (es decir, red polimérica), a cualidad de removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas, y/o grupos funcionales promotores de la adhesión, especialmente grupos hidroxilo, y/o mezcla que es particularmente apropiada para usarse como un reticulador (agente de reticulación) en particularmente reacciones de polimerización por radicales.

Finalmente, es otro objeto más de la presente invención proporcionar un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), particularmente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en la forma de una composición basada en agua), preferiblemente en la forma de una dispersión (es decir, emulsión o látex), adhesivo que muestra propiedades mejoradas, especialmente adhesión mejorada, mientras, al mismo tiempo, es removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) y/o mientras, simultáneamente, es compatible con el medio ambiente, con una producción económica y rentable, así como fácil de usar y aplicar.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención, según un primer aspecto de la presente invención, se refiere a un método para producir una composición polimérica según la reivindicación 1, respectivamente; las realizaciones adicionales y especialmente ventajosas del método inventivo son el contenido de las respectivas reivindicaciones dependientes del método.

Además, según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a una composición polimérica como se define en las reivindicaciones independientes 9 y 10; las realizaciones adicionales y especialmente ventajosas del reticulador inventivo son el contenido de las respectivas reivindicaciones dependientes.

Además, según un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de la composición polimérica inventiva, como se define en la reivindicación independiente 13.

Además, según un cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un adhesivo que comprende una composición polimérica inventiva, como se define en la reivindicación independiente 14.

Además, según un quinto aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de una mezcla inventiva, como se define en la reivindicación independiente 15.

Finalmente, según un sexto aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de un adhesivo inventivo, como se define en la reivindicación independiente 16.

Antes de que la presente invención se describa con más detalle a continuación en la presente memoria, se proporcionan los siguientes comentarios generales:

Se apreciará y no hace falta decir que, en lo siguiente, que las características, realizaciones, configuraciones o similares que se describen o citan en la presente memoria más adelante para solo un aspecto de la presente invención o para el propósito de evitar repeticiones también se aplican, por supuesto, correspondientemente y *mutatis mutandis* en relación con todos los demás aspectos de la presente invención.

- 5 Además, se apreciará y no hace falta decir que todas las características, realizaciones, configuraciones o similares individuales también deben entenderse y también se divulgan en sus respectivas combinaciones entre sí.

Además, se apreciará que, en el caso de que cualesquiera valores, números, figuras, rangos etc. indicados en la presente memoria más adelante, cualesquiera rangos etc. indicados no deben entenderse de manera restrictiva, sino meramente ilustrativa o ejemplar. Será evidente para el experto en la técnica que, dependiendo del caso individual y/o sobre la base de la aplicación respectiva, es posible desviarse de los rangos, figuras, valores etc. indicados, sin dejar el alcance de la presente invención.

Además, cualesquiera valores, números, figuras, rangos, parámetros y similares indicados en la presente memoria más adelante pueden determinarse o averiguarse, en principio, por métodos de determinación estandarizados o expresamente especificados o también por métodos de determinación muy conocidos *per se* por los expertos en la técnica.

Además, en relación con cualesquiera indicaciones relativas o basadas en porcentaje recitadas en la presente memoria más adelante, en particular cantidades basadas en peso, no hace falta decir que estas indicaciones se seleccionan y/o combinan, en el contexto de la presente invención, por un experto en la técnica de manera que la suma total resultante – incluyendo, cuando sea aplicable, cualesquiera componentes/ingredientes adicionales – da lugar siempre al 100 % o 100 % en peso, respectivamente.

Habiendo indicado esto y con estas provisiones, la presente invención se describirá con más detalle en la presente memoria más adelante.

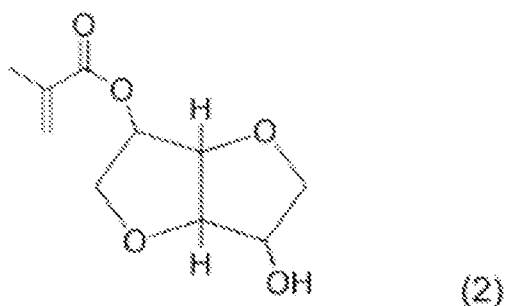
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Según un **primer** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica, preferiblemente una dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

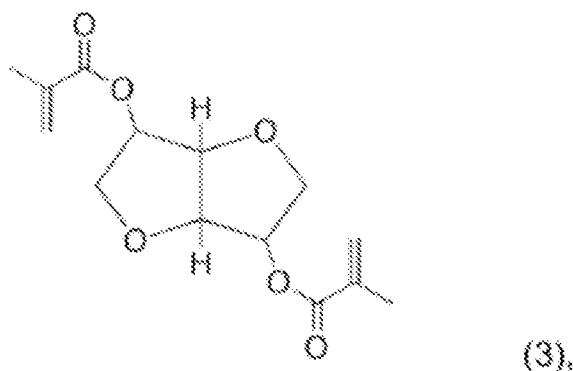
en donde el método comprende producir, mediante polimerización, un copolímero que se puede obtener por copolimerización de restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 :1;

(iii) opcionalmente, al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C.

- 5 Por tanto, en el caso de la presente invención, el método inventivo da lugar a un copolímero que comprende los restos definidos anteriormente (i), (ii) y, opcionalmente (iii), que son dos u, opcionalmente, tres restos o monómeros diferentes de los que se puede obtener el copolímero resultante mediante copolimerización.

Según la presente invención, el resto (ii) es un resto basado en isosorbida. Por lo tanto, en lo siguiente, el resto (ii) también se refiere como el resto basado en isosorbida (ii).

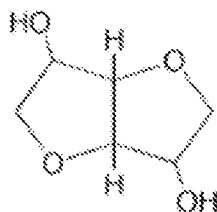
- 10 Como los solicitantes encontraron sorprendentemente, el resto basado en isosorbida (ii) en combinación con el resto (i) y el resto opcional (iii) da lugar a un copolímero final con alto rendimiento, particularmente en forma de una dispersión, copolímero que es sorprendentemente apropiado para su uso como o en adhesivos sensibles a la presión que son removibles en condiciones predefinidas, especialmente moderadas o suaves (p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y que proporciona, al mismo tiempo, propiedades de rendimiento buenas e incluso mejoradas, particularmente adhesividad/adhesión, pero también cohesión, particularmente para una multitud de diferentes utilizaciones y aplicaciones y/o para uso universal, respectivamente.

- 15 Sorprendentemente, el resto basado en isosorbida (ii) si se combina con el resto (i) y el resto opcional (iii), especialmente en la realización preferida de la mezcla descrita anteriormente de monómeros mono y difuncionales, puede ejercer una función múltiple en la estructura copolimérica resultante, es decir, proporcionando cualidad de removible en las condiciones definidas anteriormente, por otra parte, y proporcionando reticulaciones adicionales en la estructura copolimérica, por otra parte, y también mejorando tanto la adhesividad como la cohesividad de la estructura copolimérica.

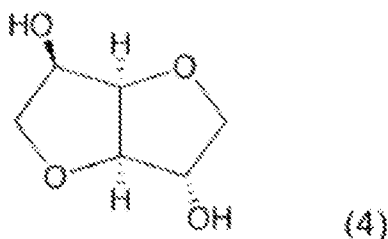
- 20 El propio resto (ii) es un monómero mono o difuncional que deriva de isosorbida y es preferiblemente una mezcla que comprende un monómero mono y uno difuncional, derivándose cada uno de isosorbida. En este contexto, el término "derivado de isosorbida" significa particularmente que la isosorbida (es decir, un esqueleto basado en isosorbida, esto significa un esqueleto bicíclico basado en isosorbida) está comprendido o contenido por el resto (ii) y se incorpora consecuentemente en el copolímero final resultante; en otras palabras, el término "derivado de isosorbida" en este contexto indica particularmente una isosorbida que ha sido sometida a una reacción, especialmente una reacción de esterificación, con el fin de añadir a o incorporar en la isosorbida, respectivamente, el al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono); es decir, incorporando por tanto a o en el esqueleto de la isosorbida un grupo funcional o sustituyente adicional o nuevo, preferiblemente un grupo funcional metacrílico. Por tanto, el resto (ii) no comprende isosorbida en sí misma, sino, en su lugar, su derivado que comprende uno o dos grupos funcionales, preferiblemente uno o dos grupos metacrilato, en lugar de grupo(s) hidroxilo.

- 35 El compuesto isosorbida, también conocido como *D*-isosorbida, 1,4:3,6-dianhidro-*D*-sorbitol, 1,4:3,6-dianhidro-*D*-glucitol, 1,4-dianhidrosorbitol o (3*R*,3*aR*,6*S*,6*aR*)-hexahidro-furo[3,2-*b*]furan-3,6-diol (según la IUPAC = Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), es un compuesto químico bicíclico del grupo de los dioles y heterociclos que contienen oxígeno, que contiene dos anillos furano fusionados. La isosorbida en sí misma se obtiene, p. ej., por deshidratación catalizada por ácido de *D*-sorbitol que rinde el sorbitán furanoide monocíclico, que, después de deshidratación adicional, forma el derivado furofurano bicíclico, isosorbida. El *D*-sorbitol se obtiene de nuevo, p. ej., por hidrogenación catalítica de la *D*-glucosa, que, a su vez, se produce por hidrólisis del almidón.

La molécula de isosorbida puede representarse por la siguiente fórmula estructural plana:



Por tanto, la isosorbida es un material químico basado en plantas o biobasado del que pueden obtenerse derivados biodegradables de diversas funcionalidades. La *D*-isosorbida es un isómero específico con una conformación distintiva, que se ilustra por la siguiente fórmula (4):



5

10

Por tanto, los dos grupos hidroxilo secundarios en el sistema bicíclico con forma de V de la fórmula (4) poseen diferentes orientaciones, dando lugar a diferentes reactividades químicas. Por tanto, es posible una monoderivatización selectiva de la isosorbida. El grupo hidroxilo en la posición 5 está orientado en *endo* y forma un enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno en el anillo furano adyacente. Esto hace al grupo hidroxilo en posición 5 más nucleófilo y más reactivo que el grupo orientado en *exo* en la posición 2.

En el caso de la presente invención, la estructura basada en isosorbida o derivada de isosorbida del resto (ii) está modificada, si se compara con la propia isosorbida como se representa por las fórmulas anteriores, reemplazando uno o ambos grupos hidroxilo de la isosorbida con un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono), especialmente un resto metacrílico (radical), es decir, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-})\text{C}(\text{O})\text{-}$.

15

La presente invención, particularmente el método inventivo, así como la composición polimérica inventiva así producida y los usos y aplicaciones de la misma, así como la mezcla inventiva así producida y los usos y aplicaciones de la misma, está vinculada a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen significativamente la presente invención sobre la técnica anterior y que indican el progreso técnico y capacidad inventiva significativos implicados por la presente invención si se compara con la técnica anterior.

20

El método inventivo se concibe preferiblemente como un proceso de dos estadios (dos etapas), particularmente una polimerización en emulsión sembrada de dos etapas, especialmente una polimerización en emulsión sembrada de dos etapas semidiscontinua; En un primer estadio (etapas) (a), se produce un producto de prepolimerización mediante polimerización en emulsión, de manera que el producto resultante del primer estadio (etapa) (a) puede usarse como una semilla en un segundo estadio (etapa) posterior (b); el segundo estadio (etapa) posterior (b) se realiza, por tanto, como una polimerización denominada sembrada, particularmente como una polimerización en emulsión sembrada.

25

Tipicamente, el método global de la presente invención, es decir, tanto el primer estadio (etapa) (a) y también el segundo estadio (etapa) (b), se realizan como una polimerización en emulsión, particularmente, como una polimerización en emulsión por radicales.

30

El método de la presente invención así como la composición polimérica resultante son respetuosos con el medio ambiente y/o compatibles con el medio ambiente bajo varios aspectos y particularmente también cumplen con los requerimientos medioambientales más recientes: El método global de la presente invención, es decir, tanto el primer estadio (etapa) (a) como el segundo estadio (etapa) (b), se realizan en un vehículo o medio basado en agua líquida (es decir, a base de agua) o basado en disolvente (es decir, a base de disolvente), preferiblemente en un vehículo o medio basado en agua (es decir, a base de agua). Por tanto, el uso de compuestos orgánicos volátiles (VOC) (por supuesto, excepto los monómeros usados) puede evitarse eficientemente completamente, particularmente, cuando se usa un vehículo o medio basado en agua (a base de agua). Por lo tanto, también la composición polimérica inventiva resultante, preferiblemente, dispersión (es decir, emulsión o látex), se concibe en una mera base o formulación basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente), preferiblemente a base de agua (basada en agua), de manera que respecto a su uso o aplicación no tienen que manejarse sustancias orgánicas volátiles.

40

Consecuentemente, tanto el método inventivo como la composición polimérica resultante de la presente invención son altamente respetuosos con el medio ambiente y por tanto cumplen con los requerimientos más recientes respecto a la compatibilidad medioambiental.

Quando el método global de la presente invención se realiza según una realización preferida en donde se realiza en un sistema o medio vehicular basado en agua (a base de agua), las aguas residuales o los desechos contaminados con orgánicos se evitan completamente. Esto facilita la realización y manejo del método inventivo y la composición polimérica resultante y contribuye a la alta compatibilidad medioambiental de la presente invención. Por tanto, la invención también es aplicable a nivel industrial o a nivel de gran escala, respectivamente.

Por encima de todo, se proporcionan composiciones poliméricas de alto rendimiento por la presente invención, que pueden usarse especialmente como o en un adhesivo, especialmente como o en un adhesivo sensible a la presión, particularmente como o en un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas): Por una parte, la composición polimérica inventiva, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona excelentes propiedades de adhesión; por otra parte, la composición polimérica inventiva, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), puede retirarse en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas, especialmente sin dejar ningún residuo relevante en la superficie del adherente. Estas propiedades, *inter alia*, distinguen significativamente la presente composición polimérica de las composiciones de la técnica anterior, es decir, la composición polimérica inventiva, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), unifica, al mismo tiempo, excelentes propiedades de adhesión, por una parte, y una cualidad de removible superior en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas, especialmente sin dejar ningún residuo significativo en el adherente, por otra parte.

Según la invención, debido a la presencia de la mezcla inventiva del resto (ii) en el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva, mezcla que comprende también un monómero difuncional derivado de la isosorbida, especialmente isosorbida dimetacrílica, que funciona como un reticulador y que comprende grupos funcionales, especialmente grupos éster, (que, cuando se incorporan en una composición polimérica [es decir, red polimérica], dan lugar a la cualidad de removible en condiciones neutras o básicas/alcalinas), ya puede proporcionarse una clase de doble funcionalidad por dicho monómero difuncional derivado de la isosorbida, especialmente isosorbida dimetacrílica: Por una parte, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una fuerza adhesiva efectiva y mejorada. Por otra parte, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), puede retirarse en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y por lo tanto despegarse y/o retirarse y/o liberarse del adherente básicamente sin dejar ningún residuo significativo. Por tanto, puede proporcionarse un adhesivo con o en la forma de la composición polimérica inventiva que se adhiere de forma permanente hasta que se somete a un tratamiento con ese propósito y dirigido en condiciones neutras o básicas (alcalinas), dando lugar a la retirada y/o liberación y/o despegue del adherente (es decir, sin dejar ningún residuo).

Según la invención, la mezcla inventiva del resto (ii) también comprende un monómero monofuncional derivado de la isosorbida, especialmente isosorbida monometacrílica, que comprende un grupo hidroxilo por tanto es capaz de formar enlaces de hidrógeno, proporcionando también una clase de doble funcionalidad: Por una parte, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una fuerza adhesiva efectiva y mejorada debida a enlaces de hidrógeno formados con el sustrato y debida a enlaces de hidrógeno formados en la composición polimérica proporcionando una fuerza intrínseca mejorada (comparable con la fuerza intrínseca proporcionada por reticuladores). Por otra parte, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), puede retirarse en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y por lo tanto despegarse y/o retirarse y/o liberarse del adherente básicamente sin dejar ningún residuo significativo, especialmente porque los enlaces de hidrógeno formados con el sustrato y formados intrínsecamente se rompen fácilmente en presencia de agua. Por tanto, puede proporcionarse un adhesivo con o en la forma de la composición polimérica inventiva con adherencia mejorada, pero también con cualidad de removible mejorada.

Consecuentemente, el uso de la mezcla anterior del resto (ii), que comprende tanto el monómero derivado de la isosorbida monofuncional como se ha definido anteriormente como el monómero derivado de la isosorbida difuncional como se ha definido anteriormente, mejora tanto la adherencia como también la cualidad de removible. En este contexto el monómero monofuncional derivado de la isosorbida, especialmente isosorbida monometacrílica, mejora principalmente la adhesión, mientras que el monómero difuncional derivado de la isosorbida, especialmente isosorbida dimetacrílica, mejora principalmente la cohesión, y ambos monómeros mejoran la cualidad de removible como tales.

En este contexto, la mezcla inventiva del resto (ii) permite una fácil cualidad de removible o desunión en condiciones neutras o básicas (alcalinas), sin embargo, no se produce desunión o retirada en entornos con alta humedad. Por tanto, el adhesivo inventivo que comprende la mezcla inventiva del resto (ii) proporciona adherencia mejorada (también en entornos con alta humedad), pero puede retirarse o desunirse sin tener que usar condiciones extremas.

Además, debido a la presencia de la mezcla inventiva del resto (ii) en el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva, preferiblemente dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), no son necesarios agentes de adhesividad o u otros monómeros o polímeros solubles en agua para proporcionar un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, con excelentes propiedades mecánicas y de adhesión, así como otras propiedades y que, no obstante, permite la cualidad de removible esencialmente completa y fácil.

Además, para la síntesis o producción de la mezcla inventiva del resto (ii), y también de la composición polimérica inventiva como un todo, pueden usarse materias primas bio-basadas. La composición polimérica puede tener un bio-contenido de hasta el 72 %, dando lugar a una compatibilidad ambiental especialmente alta y a una reducción significativa de la denominada huella de carbono.

Por tanto, el conjunto de monómero del resto (ii) basad en isosorbida mono y dimetacrílica tiene la capacidad de actuar como un reticulador, así como promover la cualidad de removible en agua sin el uso de agentes de adhesividad u otros polímeros solubles en agua en la formulación y, además, el uso de monómeros bio-basados contribuye a reducir la denominada huella de carbono del producto final.

Debido a las ventajas de incorporar o copolimerizar las isosorbidas monometacrílica y dimetacrílica con el fin de producir la composición polimérica o el copolímero respectivo, la mezcla inventiva del resto (ii) puede usarse sin más purificación, permitiendo, por tanto, un mayor rendimiento, reduciendo la cantidad usada de disolvente y asegurando una alta eficiencia en la economía o económica del proceso completo. Particularmente, una relación 4 : 1 de la mezcla de monómeros del resto (ii) (isosorbida monometacrílica: isosorbida dimetacrílica) ofrece propiedades bien equilibradas de cohesión y adhesión, proporcionando un grado suficiente de reticulación a la microestructura, pero también aumentando la adhesividad de las fibrillas de polímero y mejorando la cualidad de removible en agua.

La cualidad de removible de la composición polimérica, especialmente el copolímero comprendido por la composición polimérica, es controlable bajo condiciones definidas. En este contexto, particularmente puede controlarse tanto el sitio como la velocidad de la eliminación; especialmente, dicha controlabilidad de la eliminación es posible mediante la composición específica de la mezcla inventiva del resto (ii), especialmente la relación de monómero monofuncional : monómero difuncional del resto (ii), mediante el grado de reticulación en la composición polimérica y/o mediante el copolímero comprendido por la composición polimérica. Especialmente, el número de grupos funcionales, especialmente grupos éster y grupos que forman enlaces de hidrógeno (p. ej., grupos hidroxilo), que se rompen en condiciones neutras o básicas influyen directamente tanto en el sitio exacto como en la velocidad de la eliminación. En este contexto, la velocidad de eliminación aumenta con el número de los grupos funcionales respectivos, especialmente grupos éster y grupos que forman enlaces de hidrógeno en el copolímero (que han sido introducidos por el resto (ii)).

Además, la cualidad de removible del copolímero comprendido por la composición polimérica también es controlable con respecto a las condiciones, es decir, el copolímero comprendido por la composición polimérica es estable en condiciones ligeramente ácidas y solo se elimina en condiciones neutras o básicas (es decir, alcalina) y ácidas (fuertes) (es decir, en contacto con agua). Esta característica específica del copolímero comprendido por la composición polimérica es especialmente ventajosa cuando se usan películas formadas a partir de la composición polimérica como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas). Especialmente, la composición polimérica no se elimina en entornos con alta humedad.

El grado de reticulación de la composición polimérica inventiva también es fácilmente ajustable y controlable, especialmente con respecto a la cantidad de la mezcla inventiva del resto (ii) incorporado en el copolímero y la relación de monómero monofuncional : monómero difuncional en la mezcla inventiva del resto (ii), y, por lo tanto, también el grado de hinchamiento y/o la capacidad de hincharse de la composición polimérica o las películas producidas a partir de la composición polimérica pueden ajustarse según el uso o aplicación específica.

Además, mediante el control del grado de reticulación, también puede controlarse la microestructura del copolímero comprendido por la composición polimérica, que, de nuevo, influye directamente en la calidad y/o rendimiento de la composición polimérica o películas films producidas a partir de la composición polimérica.

Además, también puede controlarse y/o personalizarse la masa molecular promedio en peso (M_w) del copolímero, especialmente las moléculas de polímero (es decir, partículas), de la composición polimérica. Esto puede realizarse durante su producción, p. ej., por la selección de la mezcla del resto (ii) y/o incorporación de agentes de transferencia de cadena (CTA) y/o un reticulador opcional, especialmente por la selección de la mezcla y/o agente de transferencia de cadena (CTA) y/o reticulador con respecto a su naturaleza química respectiva, propiedades físico-químicas (y, por tanto, también la relación de monómero monofuncional : monómero difuncional en la mezcla del resto (ii)) y/o cantidades.

La mezcla inventiva del resto (ii), especialmente la mezcla de isosorbida monometacrílica e isosorbida dimetacrílica, puede usarse habitualmente como un monómero duro, es decir, el homopolímero de la mezcla o de cada monómero

separadamente tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C.

Por tanto, la composición polimérica inventiva resultante puede comprender un copolímero que comprende, *inter alia*, restos (i) y (ii) que tienen diferentes características, concretamente: resto (i) basado en/derivado de al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, por una parte, y resto (ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional derivado de isosorbida que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono) y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende dos sustituyentes comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (es decir, enlace doble carbono-carbono), cuyo o cuyos homopolímeros tienen habitualmente una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, por otra parte. Consecuentemente, el resto (i), debido a la relativamente baja temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$, forma una parte (resto) blanda o flexible en el copolímero global de la composición polimérica, mientras que el resto (ii), debido a la relativamente alta temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$, forma una parte (resto) rígida o tesa en el copolímero global de la composición polimérica. Además, también el resto (iii) puede incorporarse opcionalmente en el copolímero, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, funcionando también por tanto como un monómero uro o formando una parte (resto) rígida o tesa en el copolímero global de la composición polimérica.

El copolímero resultante es, por tanto, lo que se diría un copolímero "híbrido" que comprende tanto al menos un resto (i) que tiene características blandas o flexibles, por una parte, y también al menos un resto (ii) y opcionalmente un resto (iii) teniendo cada uno características rígidas o tesas, por otra parte.

Respecto a la aplicación de la composición polimérica que comprende dicho copolímero, el resto (i) que tiene características blandas o flexibles proporciona una flexibilidad y fluidez mejoradas (p. ej., humectabilidad mejorada del adherente, pegajosidad, desprendimiento etc.) y durabilidad prolongada (p. ej., longevidad), dando lugar, por tanto, a adhesivos sensibles a la presión mejorados que tienen un flujo suficiente para humedecer el adherente y para formar una unión, pero también resistencia al flujo suficiente con el fin de permanecer adherido al adherente cuando se aplica estrés, mientras que el resto (ii) y el resto opcional (iii) que tienen características rígidas o tesas proporcionan propiedades mecánicas mejoradas, especialmente cuando se usan en o como adhesivos, particularmente adhesivos sensibles a la presión (tal como p. ej., desprendimiento, valor de cizalla mejorados etc.) y, por tanto, una adhesión mejorada al adherente. Consecuentemente, mediante el uso del método inventivo para producir un adhesivo sensible a la presión según la presente invención, el rendimiento global del adhesivo sensible a la presión resultante puede mejorarse, especialmente con respecto a la adhesión y cohesión al mismo tiempo, particularmente si se compara con adhesivos sensibles a la presión conocidos de la técnica anterior.

Como se ha delineado ya anteriormente en la presente memoria, el resto (ii) y/o una mezcla que comprende un monómero monofuncional derivado de la isosorbida que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) y un monómero difuncional derivado de la isosorbida que comprende dos sustituyentes comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono), que comprende grupos funcionales, especialmente grupos éster, que, cuando se incorpora en una composición polimérica (es decir, red polimérica), da lugar a cualidad de removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), y también grupos hidroxilo que forman enlaces de hidrógeno que se pueden romper en condiciones neutras o básicas (alcalinas) producen la eliminación fácil del copolímero comprendido en la composición polimérica de la presente invención cuando se somete a un tratamiento en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas. Por encima de todo, la eliminación solo tiene lugar cuando la composición polimérica inventiva o la película respectiva producida a partir de ella se somete a dicho tratamiento definido en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua); de otra forma (es decir, cuando no se aplica un tratamiento en condiciones neutras o básicas (alcalinas)), la composición polimérica inventiva o la película respectiva producida a partir de ella, especialmente cuando se usa como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una adhesión duradera de alto rendimiento.

Como se ha delineado antes, la composición polimérica de la presente invención que resulta del método de producción inventivo proporciona excelentes propiedades, especialmente para el uso en o como adhesivos, particularmente adhesivos sensibles a la presión, más particularmente adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), de manera que se proporciona una adhesión eficiente por la composición polimérica inventiva, cumpliendo, al mismo tiempo, con los requerimientos para la eliminación en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y aquellos de una compatibilidad medioambiental. Especialmente, el uso de sustancias tóxicas o dañinas, tales como p. ej., compuestos orgánicos volátiles o VOC, puede evitarse completamente por la presente invención. Al mismo tiempo, la composición polimérica resultante proporciona excelentes propiedades mecánicas y de adhesión, así como otras propiedades. Además, la composición polimérica puede basarse casi completamente en materiales bio-basados, especialmente hasta el 72 % de materiales bio-basados o bio-contenido lo que ayuda a reducir la huella de carbono y también mejora la compatibilidad medioambiental del adhesivo resultante.

La composición polimérica o la película producida a partir de la composición polimérica exhibe excelentes propiedades que se requieren para adhesivos sensibles a la presión, especialmente con respecto a p. ej., propiedades de pegajosidad inicial, pegajosidad en bucle, pegajosidad de sonda, resistencia al desprendimiento, cizalla y SAFT.

5 Aparte de esto, el método inventivo es económicamente eficiente y especialmente usa materiales de partida disponibles comercialmente y habituales, especialmente pueden usarse materiales bio-basados, y pueden controlarse y realizarse fácilmente a nivel de producción industrial o gran escala. El método inventivo, es decir, el proceso de producción de la invención, es, por tanto, tanto económico como rentable y también compatible con el medio ambiente, así como fácil de usar y aplicar.

10 En conjunto, la presente invención proporciona un método eficiente para producir una composición polimérica, especialmente para usarse en o como adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas). Particularmente estos adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas) producidos u obtenidos a partir de o derivados de la composición polimérica inventiva son altamente adecuados para el uso en combinación con o para adherir marcas, envases, etiquetas, tiques, rótulos, pegatinas, signo, placas o similares a objetos. Además, 15 mediante el uso de dichos adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y producidos u obtenidos a partir de o derivados de la composición polimérica inventiva, cualesquiera marcas, envases, etiquetas, tiques, rótulos, pegatinas, signo, placas o similares unidas o adheridas se pueden desprender y/o retirar y/o eliminar de los objetos a los que están unidos, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) y/o cuando están en contacto con un medio neutro o básico (alcalino), especialmente sin dejar ningún residuo relevante. 20

Por tanto, la composición polimérica inventiva, especialmente que contiene la mezcla inventiva del resto (ii), puede usarse con el fin de resolver problemas de reciclaje conocidos habitualmente asociados con bienes de consumo tales como plásticos y botellas de vidrio, especialmente la cualidad de removible completa de las etiquetas en tiempos cortos, con bajo consumo de energía, sin añadir aditivos y sin residuos de adhesivo en el sustrato.

25 Como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, la presente invención, concretamente tanto el procedo (método) inventivo, así como la composición polimérica como tal que resulta de él y también los diversos usos y aplicaciones de la misma, están vinculados a una multitud de particularidades y ventajas que distinguen claramente la presente invención de las técnicas desventajosas de la técnica anterior.

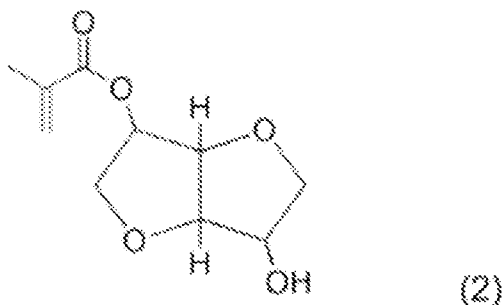
En lo siguiente, se explicará con más detalle la presente invención, concretamente en primer lugar el método inventivo.

30 Como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, según un primer aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica, preferiblemente una dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

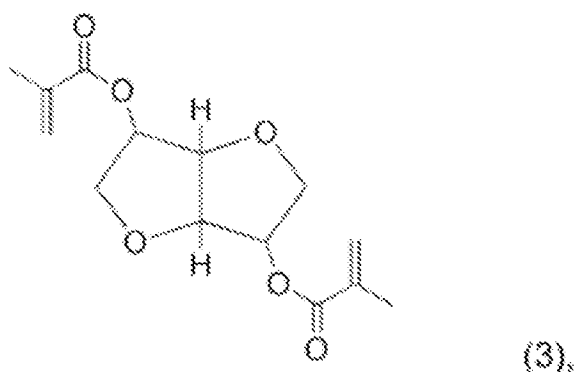
en donde el método comprende producir, mediante polimerización, un copolímero que se puede obtener por restos que copolimerizan (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente 35 del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



40 y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



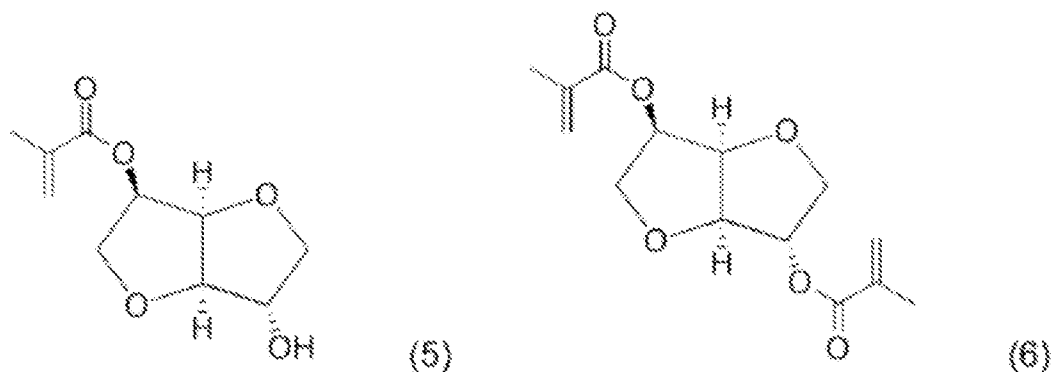
en donde la relación molar de derivado de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1;

(iii) opcionalmente al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C.

- 5 La transición vidrio-líquido o transición vítrea (como se ha mencionado anteriormente en el contexto de restos (i) y (iii)), según la definición de la IUPAC, es un proceso en el que un fundido de polímero cambia con el enfriamiento a un vidrio polimérico o un vidrio polimérico cambia con el calentamiento a un fundido de polímero, respectivamente. Especialmente, la transición vidrio-líquido o transición vítrea denota la transición gradual y reversible en polímeros amorfos o en regiones/restos amorfos de polímeros semicristalinos de un estado duro y relativamente frágil (es decir, vidriosos o semejante a vidrio) a un estado viscoso o gomoso al aumentar la temperatura. A este respecto, la denominada temperatura de transición vítrea T_g de un polímero caracteriza la temperatura a la que ocurre la transición vítrea.
- 10

- La temperatura de transición vítrea T_g indicada anteriormente en la presente memoria y/o más adelante en la presente memoria (es decir, especialmente en el contexto de restos (i) y (iii) y también en el contexto de otros restos y/o polímeros) se refiere particularmente a la temperatura de transición vítrea T_g como se define y/o determina según el estándar DIN EN ISO 11357-2:2014 (es decir, determinación mediante Calorimetría de Barrido Diferencial DSC). La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es un análisis termoanalítico en el que la diferencia en la cantidad de calor requerido para aumentar la temperatura de una muestra y una referencia se mide como función de la temperatura.
- 15

- Por tanto, según una realización particular de la presente invención, el resto (ii) es una mezcla de isosorbida monometacrílica e isosorbida dimetacrílica. Especialmente, según esta realización, el resto (ii) puede ser preferiblemente el isómero *endo*, particularmente como se muestra en las siguientes fórmulas (5) y (6):
- 20

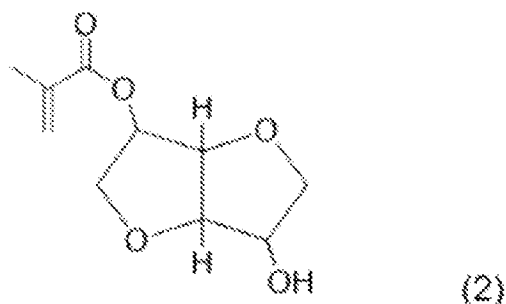


- Según la presente invención, el resto (ii) comprende una mezcla que comprende tanto un monómero monofuncional derivado de isosorbida que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) como un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende dos sustituyentes, comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono), en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1.
- 25

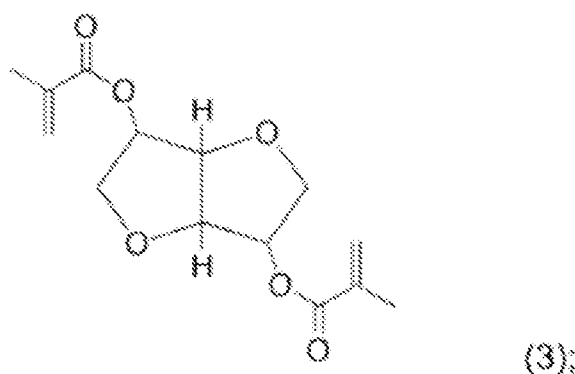
- Especialmente, una relación de aproximadamente 4 : 1 de metacrilato de isosorbida: dimetacrilato de isosorbida da lugar a propiedades bien equilibradas de cohesión y adhesión, proporcionando una reticulación suficiente a la microestructura del copolímero pero, al mismo tiempo, aumentando la adhesividad de las fibrillas de polímero y por tanto mejorando la cualidad de removible en agua.
- 30

En este contexto, se prefiere cuando la mezcla mencionada anteriormente mixture del resto (ii) comprende un extra de monómero monofuncional en relación con el monómero difuncional. El monómero monofuncional todavía comprende un grupo hidroxilo que puede formar enlaces de hidrógeno, particularmente con un sustrato respectivo (pero también enlaces de hidrógeno intrínsecos), aumentando, por tanto, la adhesión al sustrato respectivo. Al mismo tiempo, estos enlaces de hidrógeno formados entre el adhesivo (especialmente los enlaces de hidrógeno remanentes del monómero monofuncional del resto (ii)) y el sustrato pueden romperse en agua. Por tanto, la presencia de estos grupos hidroxilo aumenta la adhesión al sustrato, mientras, al mismo tiempo, promueve la cualidad de removible cuando está en contacto con agua. El monómero difuncional, por otra parte, no comprende ningún grupo hidroxilo, pero, en su lugar, dos grupos comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono), por tanto, funcionando como un reticulador. Mediante la incorporación de dicho reticulador en la composición polimérica, la fuerza intrínseca se mejora significativamente. Por tanto, la presencia del monómero monofuncional promueve especialmente la adhesión (y de alguna manera también la cohesión) mientras que el monómero difuncional promueve especialmente la cohesión; por tanto, mediante el uso de una mezcla que comprende monómeros monofuncional y difuncional puede mejorarse tanto la cohesión como la adhesión del adhesivo respectivo. En el contexto de mejorar la cualidad de removible, especialmente en condiciones suaves, un extra de monómero monofuncional (que promueve la adhesión y que es removible en agua) es conveniente y por tanto con propósito. A este respecto, debería indicarse que aunque está presente una cantidad relativamente alta de grupos hidroxilo libre en el adhesivo, la cualidad de removible no es excesiva y el adhesivo no se desune en entornos con relativamente alta humedad.

Además, según la presente invención, el resto (ii) comprende una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



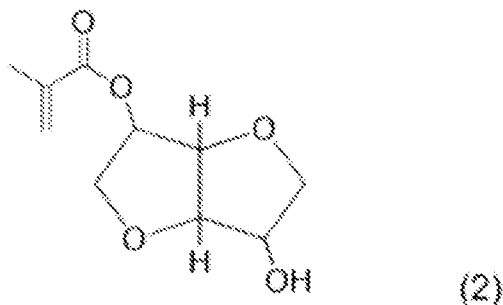
especialmente en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional puede ser al menos 1 : 1 y particularmente puede variar en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, y más preferiblemente puede ser aproximadamente 4 : 1.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente un método como se ha descrito anteriormente en la presente memoria,

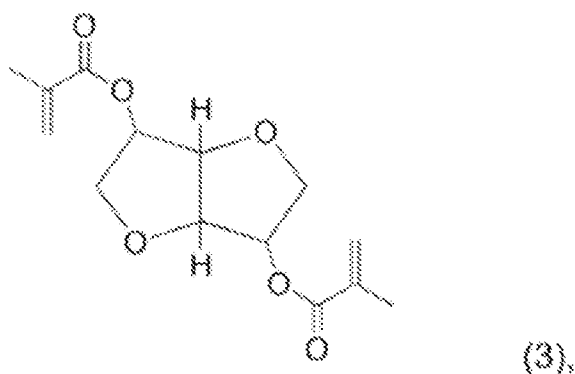
en donde el método comprende producir, mediante polimerización, preferiblemente, mediante polimerización en emulsión, especialmente en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



5 y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1;

10 (iii) opcionalmente, al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con respecto al resto (i), como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, el resto (i) del copolímero de la composición polimérica producida por el método inventivo se basa en o deriva de un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (es decir, un primer monómero etilénicamente insaturado que forma un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (es decir, temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ según el estándar DIN EN ISO 11357-2: 2014).

Según una realización particular del método inventivo, se prefiere cuando el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se selecciona del grupo que consiste en:

(1) alquil- C_1 - C_{22} -(met)acrilatos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil-(met)acrilato, lauril(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil-(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, n-octil-(met)acrilato, 2-octil(met)acrilato y terc-butil(met)acrilato;

25 (2) ácidos alquil- C_1 - C_{22} -acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente ácido metacrílico y ácido etilacrílico;

(3) aril(met)acrilatos, especialmente bencil(met)acrilato y fenil(met)-acrilato, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

30 (4) ácidos arilacrílicos, especialmente ácido bencilacrílico y ácido fenilacrílico, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

(5) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos comprendiendo cada uno 5 a 80 átomos de carbono, especialmente tetrahidrofurfuril(met)acrilato,

- metoxietoxietil(met)-acrilato, 1-butoxipropil(met)acrilato, ciclohexiloximetil(met)acrilato, metoximetoxietil(met)acrilato, benciloximetil(met)acrilato, furfuri(met)acrilato, 2-butoxietil(met)acrilato, 2-etoxietil(met)acrilato, 2-metoxietil(met)acrilato, alloximetil(met)acrilato, 1-etoxibutil(met)acrilato, 1-etoxietil(met)acrilato, etoximetil(met)acrilato, poli(etilenglicol)metiléter(met)acrilato y poli(propilenglicol)-metiléter(met)acrilato;
- (6) aminoalquil(met)acrilatos, especialmente N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, cloruro de 2-trimetilamonioetil(met)acrilato y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato;
- (7) oxiranil(met)acrilatos, especialmente 2,3-epoxibutil(met)acrilato, 3,4-epoxi-butil(met)acrilato y glicidil(met)acrilato;
- (8) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metil-estirenos, ácido 4-vinilbenzoico y sulfonato sódico de 4-vinilbenceno;
- (9) (met)acrilonitrilos;
- (10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente sulfonato potásico de [3-((met)acrililoiloxi)propilo y sulfato amónico de [2-((met)acrililoiloxi)etilo];
- (11) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;
- (12) ésteres de vinilo de ácidos versáticos;
- (13) (met)acrilamidas;
- (14) (met)acrilamidas con sustitución N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida;
- (15) (met)acrilatos heterocíclicos, especialmente piperonyl(met)acrilato;
- (16) alquil-C₁-C₂₂ viniléter, especialmente butilviniléter, 2-etilhexilviniléter, etilviniléter, isobutileno, metilviniléter, propilviniléter;
- (17) isobutileno (2-metilpropeno).
- Según otra realización particular más del método inventivo, se prefiere cuando el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱ⁾ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, se selecciona del grupo que consiste en:
- (1) alquil-C₁-C₂₂-acrilatos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente etil-acrilato, n-butilacrilato, isobutilacrilato, laurilacrilato, laurilmetacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, estearilacrilato, estearilmetacrilato, n-octilmetacrilato, n-octilacrilato, 2-octilmetacrilato y 2-octil-acrilato;
- (2) ácidos alquil-C₁-C₂₂-acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente ácido etilacrílico;
- (3) arilacrilatos, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;
- (4) ácidos arilacrílicos, especialmente ácido bencilacrílico y ácido fenilacrílico, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;
- (5) monoacrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos comprendiendo cada uno 5 a 80 átomos de carbono, especialmente tetrahidrofurfurilmetacrilato, tetrahidrofurfurilacrilato, metoxi-etoxietilmetacrilato, metoxietoxietilacrilato, 1-butoxipropilmetacrilato, 1-butoxipropilacrilato, ciclohexiloximetilmetacrilato, ciclohexiloximetilacrilato, metoximetoxietilmetacrilato, metoxi-metoxietilacrilato, benciloximetilmetacrilato, benciloximetilacrilato, furfurilmetacrilato, furfurilacrilato, 2-butoxietilmetacrilato, 2-butoxietilacrilato, 2-etoxietilmetacrilato, 2-etoxietilacrilato, 2-metoxietilacrilato, alloximetilmetacrilato, alloximetilacrilato, 1-etoxibutilmetacrilato, 1-etoxibutilacrilato, 1-etoxietilmetacrilato, 1-etoxietilacrilato, etoximetilmetacrilato, etoximetilacrilato, poli-(etilenglicol)metilétermetacrilato, poli(etilenglicol)metiléter-acrilato, poli(propilenglicol)metilétermetacrilato y poli(propilenglicol)metiléteracrilato;
- (6) aminoalquilacrilatos, especialmente N,N-dimetilaminoetilacrilato, cloruro de 2-trimetil-amonioetilacrilato y N,N-dimetilaminopropilacrilato;
- (7) oxiranilacrilatos, especialmente 2,3-epoxibutilacrilato, 3,4-epoxibutilacrilato y glicidilacrilato;
- (8) estirenos y estirenos sustituidos;

(9) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente sulfonato potásico de [3-(acrilóiloxi)propilo] y sulfato amónico de [2-(acrilóiloxi)etilo];

(10) vinilésteres de ácidos carboxílicos que comprenden 1 a 20 átomos de carbono;

5 (11) Acrilamidas con sustitución N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos;

(12) acrilatos heterocíclicos, especialmente piperonilacrilato

(13) alquil-C₁-C₂₂ viniléter, especialmente butilviniléter, 2-etilhexilviniléter, etilviniléter, metilviniléter, propilviniléter;

(14) isobutileno (2-metilpropeno).

10 Según una realización preferida de la presente invención, el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱ⁾ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, comprende o es n-butilacrilato, 2-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos.

15 Con respecto al resto opcional (iii), como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, el resto (iii) del copolímero de la composición polimérica producida por el método inventivo se basa en o deriva de un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱⁱ⁾ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C (es decir, un segundo monómero etilénicamente insaturado que forma un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱⁱ⁾ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C) (es decir, temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱⁱ⁾ según el estándar DIN EN ISO 11357-2: 2014).

20 Según una realización particular del método inventivo, se prefiere cuando el resto opcional (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱⁱⁱ⁾ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, se selecciona del grupo que consiste en:

25 (1) alquil-C₁-C₂₂-(met)acrilatos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, iso-butil(met)acrilato, iso-propil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estearil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, 2-octil(met)acrilato y terc-butil(met)acrilato;

(2) ácido acrílico y ácidos alquil-C₁-C₂₂-acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente ácido metacrílico y ácido etilacrílico;

30 (3) aril(met)acrilatos, especialmente bencil(met)acrilato y fenil(met)-acrilato, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

(4) ácidos arilacrílicos, especialmente ácido bencilacrílico y ácido fenilacrílico, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

35 (5) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilen glicoles mixtos comprendiendo cada uno 5 a 80 átomos de carbono, especialmente tetrahidrofurfuril(met)acrilato, metoxietoxietil(met)-acrilato, 1-butoxipropil(met)acrilato, ciclohexiloximetil(met)acrilato, metoximetoxietil(met)acrilato, benciloximetil(met)acrilato, furfuril(met)acrilato, 2-butoxietil(met)acrilato, 2-etoxietil(met)-acrilato, alloximetil(met)acrilato, 1-etoxibutil(met)acrilato, 1-etoxi-etil(met)acrilato, etoximetil(met)acrilato, poli(etilenglicol)metiléter(met)acrilato y poli(propilenglicol)metiléter(met)acrilato;

40 (6) aminoalquil(met)acrilatos, especialmente N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, cloruro de 2-trimetilamonioetil(met)acrilato y N,N-dimetilamino-propil(met)acrilato;

(7) oxiranil(met)acrilatos, especialmente 2,3-epoxibutil(met)acrilato, 3,4-epoxibutil(met)acrilato y glicidil(met)acrilato;

45 (8) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α-metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico, vinilbenzoato, sodium-4-vinilbenceno sulfonato, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno y estireno;

(9) (met)acrilonitrilos;

(10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente sulfonato potásico de [3-((met)acrilóiloxi)propilo] y sulfato amónico de [2-((met)acrilóiloxi)etilo];

50 (11) ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que comprenden 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

(12) ésteres de vinilo de ácidos versáticos;

(13) (met)acrilamidas;

(14) (met)acrilamidas con sustitución N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butil)-acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;

5 (15) (met)acrilatos heterocíclicos, especialmente piperonil(met)acrilato;

(16) alquil-C₁-C₂₂ viniléter, especialmente terc-butilviniléter, ciclohexilviniléter y fenilvinilcetona;

(17) vinilpiridinas, especialmente 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.

Según otra realización particular más del método inventivo, se prefiere cuando el resto opcional (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱⁱ⁾ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, se selecciona del grupo que consiste en:

10 (1) alquil-C₁-C₂₂-metacrilatos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente metilmetacrilato, etilmetacrilato, iso-butilmetacrilato, iso-propilmetacrilato, ciclohexilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, terc-butilacrilato y terc-butilmetacrilato;

(2) ácido acrílico y ácidos alquil- C₁-C₂₂-acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos;

15 (3) arilmetacrilatos, especialmente bencilmetacrilato, fenilacrilato y fenilmetacrilato, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

(4) ácidos arilacrílicos, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituido o sustituido con hasta cuatro sustituyentes;

20 (6) aminoalquilmetacrilatos, especialmente N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, cloruro de 2-trimetilamonioetilmetacrilato y N,N-dimetilamino-propilmetacrilato;

(7) oxiranilmetacrilatos, especialmente 2,3-epoxibutilmetacrilato, 3,4-epoxi-butilmetacrilato y glicidilmetacrilato;

25 (8) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α-metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico, vinilbenzoato, sulfonato sódico de 4-vinilbenceno, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dimetil-estireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno y estireno;

(9) acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

(10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente sulfonato potásico de [3-(metacriloiloxi)propilo] y sulfato amónico de [2-(metacriloiloxi)etilo];

(11) vinilésteres de ácidos carboxílicos que comprenden 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;

30 (12) vinilésteres de ácidos versáticos;

(13) acrilamida y metacrilamida;

(14) metacrilamidas con sustitución N-alquilo y N,N-dialquilo que comprenden grupos alquilo-C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butil)-acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;

(15) metacrilatos heterocíclicos, especialmente piperonilmetacrilato y piperonilacrilato;

35 (16) alquil-C₁-C₂₂ viniléter, especialmente terc-butilviniléter, ciclohexilviniléter y fenilvinilcetona;

(17) vinilpiridinas, especialmente 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.

Según una realización particular más adicional del método inventivo, se prefiere cuando el resto opcional (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g⁽ⁱⁱⁱ⁾ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, comprende o es bencilmetacrilato, bencilacrilato, terc-butilmetacrilato, terc-butilacrilato, ciclohexilmetacrilato, etilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, isobutilmetacrilato, isopropilmetacrilato, metilmetacrilato, fenilmetacrilato, piperonilmetacrilato, piperonilacrilato, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, estireno, terc-butilviniléter, ciclohexilviniléter, fenilvinilcetona, vinilbenzoato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina.

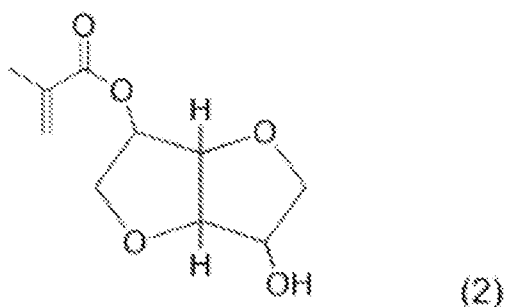
40
45

Según otra realización particular del método inventivo, se prefiere cuando el resto opcional (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, comprende o es metilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, bencilmacrilato, piperonilmetacrilato, estireno y combinaciones de los mismos.

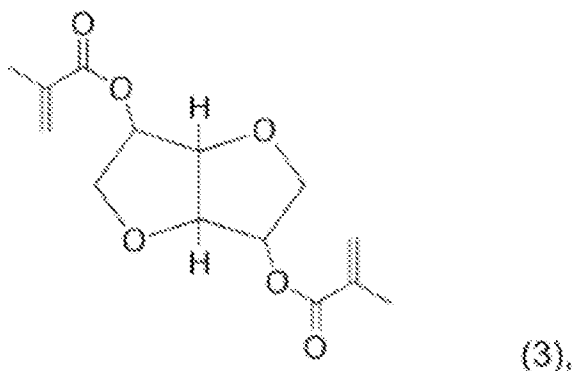
5 Según otra realización particular más del método inventivo, se prefiere

cuando el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, comprende o es n-butilacrilato, 2-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos; y/o

10 cuando el resto (ii) comprende o es una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



15 en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1; y/o

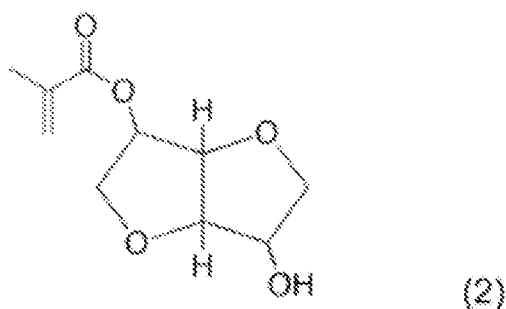
20 cuando el resto opcional (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado opcional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, comprende o es metilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, bencilmacrilato, piperonilmetacrilato, estireno y combinaciones de los mismos.

25 Además, según otra realización particular del primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente un método como se ha descrito anteriormente en la presente memoria,

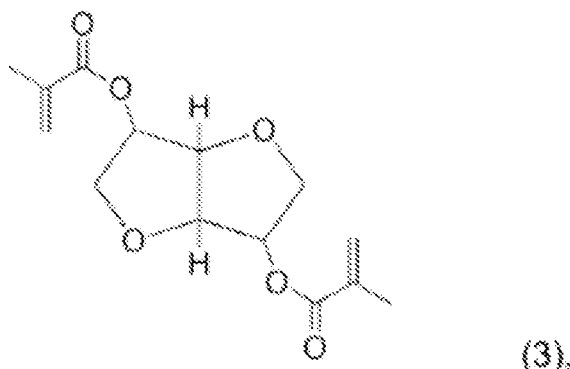
en donde el método comprende producir, mediante polimerización, preferiblemente, mediante polimerización en emulsión, especialmente en un proceso de polimerización por radicales de dos etapas, un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

30 (i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, y se selecciona del grupo que consiste en n-butilacrilato, 2-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1,

(iii) opcionalmente al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, y se selecciona del grupo que consiste en metilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, bencilmecacrilato, piperonilmetacrilato, estireno y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de la presente invención, la polimerización puede realizarse en presencia de (iv) un resto adicional (monómero) que comprende un enlace etilénicamente insaturado y que es capaz de formar enlaces de hidrógeno. Especialmente, el resto (iv) puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido (met)acrilico, ácido itacónico, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilamida y 2-aminoetil(met)acrilato y combinaciones de los mismos.

En este contexto, el término "enlaces de hidrógeno" (denominado de forma sinónima "enlaces de H") se refiere a interacciones de unión intermoleculares parciales entre un par solitario de un átomo donante rico en electrones, particularmente de nitrógeno (N), oxígeno (O) o flúor (F), y el orbital antienlazante de un enlace entre hidrógeno (H) y un átomo o grupo más electronegativo. Los enlaces de hidrógeno tienen características tanto covalentes como electrostáticas y pueden formarse intermolecularmente (es decir, entre moléculas separadas) o intramolecularmente (es decir, en una molécula). Generalmente, los enlaces de hidrógeno son de alguna manera más fuertes que las interacciones de van-der-Waals, pero más débiles que los enlaces covalentes o iónicos. Los enlaces de hidrógeno pueden ocurrir, p. ej., en moléculas inorgánicas tal como agua y también en moléculas orgánicas (como, p. ej., ADN y proteínas).

Particularmente, el monómero adicional (iv) puede ser un monómero funcional que tiene bien un grupo carboxílico, un grupo hidroxilo un grupo imida, un grupo amida o un grupo amina (por tanto, es capaz de formar enlaces de hidrógeno, especialmente con el sustrato, mejorando de esta manera la adhesión). Se prefiere particularmente cuando el monómero adicional opcional (iv) se incorpora en cantidades de aproximadamente 0,5 a 5 partes (es decir, partes en peso), especialmente entre 0,5 y 3 partes, preferiblemente entre 0,5 y 2 partes, con respecto al copolímero.

Según otra realización particular de la presente invención, la polimerización puede realizarse en presencia de (iv) un resto adicional (monómero) seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrilico, ácido itacónico, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilamida y 2-aminoetil(met)acrilato y combinaciones de los mismos.

Un resto adicional (monómero) (iv) que comprende un enlace etilénicamente insaturado y que es capaz de formar enlaces de hidrógeno, especialmente un resto adicional (monómero) (iv) como se ha definido anteriormente en la presente memoria, puede mejorar más la adhesión formando enlaces de hidrógeno con un sustrato respectivo, enlaces

de hidrógeno que pueden romperse en contacto con el agua. Por tanto, el resto adicional (monómero) (iv) funciona de manera similar al monómero monofuncional derivado de isosorbida del resto (monómero) (ii). Por tanto, la adhesión y cualidad de removible o desunión del adhesivo puede mejorarse más y personalizarse, especialmente dependiendo del resto (monómero) específico (iv) y sus cantidades, particularmente también con respecto a la relación específica de la mezcla de monómero (ii).

Además, según una realización particular adicional, la polimerización puede realizarse en presencia de un reticulador, especialmente un reticulador que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (es decir, enlaces dobles carbono-carbono).

Además, según otra realización particular más, la polimerización puede realizarse en presencia de un reticulador, especialmente un reticulador que comprende al menos dos enlaces etilénicamente insaturados (es decir, enlaces dobles carbono-carbono)

En este contexto, una reticulación es un enlace que une una cadena de polímero a otra. Estas uniones pueden tomar la forma de enlaces covalentes o enlaces iónicos, preferiblemente la forma de enlaces covalentes. Mediante la reticulación de un polímero, se promueve el cambio en las propiedades físicas del polímero. Los reticuladores son los respectivos monómeros o moléculas que son capaces de unir las cadenas de polímero entre sí, especialmente formando un enlace, preferiblemente un enlace covalente, con las respectivas cadenas de polímero que se van a unir.

El uso o la incorporación de un reticulador o agente de reticulación en el copolímero usado como o en un adhesivo mejora la estabilidad y fuerza intrínseca, previniendo, por tanto, el fallo cohesivo bajo tensión (es decir, previniendo cualquier rotura de las fuerzas de unión intramoleculares en el propio adhesivo). En este contexto, pueden usarse o incorporarse todos los reticuladores conocidos como tales de la técnica anterior en este campo técnico.

Según una realización particular, los restos (monómeros) (i) y (ii) pueden usarse en una relación en peso (i)/(ii) de (25-99)/(1-75), especialmente (35-98)/(2-65), preferiblemente (40-95)/(5-55).

Según otra realización particular, los restos (monómeros) (i), (ii) y (iii) pueden usarse en una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (25-99)/(0,1 -5)/(1 -80), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50), más preferiblemente (50-95)/(0,5-4)/(5-30), incluso más preferiblemente (65-95)/(0,5-3)/(10-25), lo más preferiblemente (80-95)/(0,5-1,5)/(15-20).

Según una realización particular adicional, los restos (monómeros) (i), (ii), (iii) y (iv) pueden usarse en una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80)/(0,5-5), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65)/(0,5-3), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50)/(0,5-2).

El uso de cualquiera de estas relaciones de monómeros da lugar a un copolímero particularmente adecuado para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión. La composición o uso exactos de restos (monómeros) opcionales (iii) y/o (iv) depende de las características deseadas del adhesivo respectivo.

Además, según una realización particular, se prefiere cuando la polimerización, especialmente polimerización en emulsión, preferiblemente proceso de polimerización por radicales en dos etapas, comprende a primer estadio (etapa) (a) que comprende una prepolimerización en emulsión que produce una semilla para usarse en un segundo estadio (etapa) posterior (b) que comprende una polimerización en emulsión sembrada, especialmente una polimerización en emulsión sembrada de la semilla y los monómeros remanentes, opcionalmente en presencia del resto adicional (monómero) (iv) y/o el reticulador.

Además, según otra realización particular, también puede preferirse cuando:

(a) en un primer estadio (etapa), se realiza una prepolimerización en emulsión de manera que se produce un producto de prepolimerización en emulsión para usarse como una semilla en el segundo estadio posterior (etapa) (b); y luego

(b) en un segundo estadio (etapa), el producto de la prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (etapa) (a) y los monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iii), se existe, se polimerizan para rendir una composición polimérica, preferiblemente dispersión (emulsión o látex), composición polimérica que comprende un copolímero que comprende los restos de (i), (ii) y opcionalmente (iii), especialmente en la forma de partículas discretas.

Además, según otra realización particular más, puede preferirse cuando:

(a) en un primer estadio (etapa), se realiza una prepolimerización en emulsión de al menos parte del monómero (i), opcionalmente en combinación con el monómero opcional (iii), preferiblemente en ausencia del monómero (ii), de manera que se produce un producto de prepolimerización en emulsión para usarse como una semilla en el segundo estadio (etapa) posterior (b); y luego

(b) en un segundo estadio (etapa), el producto de prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (etapa) (a) y el resto de monómeros (i) y opcionalmente (iii), si existe, se polimerizan junto con y en presencia del monómero (ii), de manera que rinde una composición polimérica, preferiblemente dispersión (emulsión o látex), composición

polimérica que comprende un copolímero que comprende los restos de (i), (ii) y opcionalmente (iii), especialmente en la forma de partículas discretas.

Esta realización particular del método inventivo da lugar a resultados particularmente buenos y un rendimiento excelente de la composición polimérica resultante, especialmente cuando se usa como o en un adhesivo.

- 5 Según una realización particular adicional, el copolímero resultante comprendido por la composición polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, particularmente en el rango de -10 a -55 °C, especialmente en el rango de -20 a -50 °C, especialmente como se determina por calorimetría de barrido diferencial, preferiblemente, según DIN EN ISO 11357-2:2014.

- 10 Según otra realización particular, los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii) pueden seleccionarse de manera que el copolímero resultante comprendido por la composición polimérica tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, particularmente en el rango de -20 a -50 °C, especialmente en el rango de -10 a -40 °C, especialmente como se determina por calorimetría de barrido diferencial, preferiblemente, según DIN EN ISO 11357-2:2014. Especialmente, los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii) pueden seleccionarse como una función de y/o según su naturaleza química y/o propiedades físico-químicas, especialmente con respecto a las temperaturas de transición
- 15 vitreas T_g de los homopolímeros respectivos de los restos (i) y opcionalmente (iii) y/o con respecto a las masas moleculares de los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii), y/o como una función de y/o según las cantidades relativas o proporcionales de los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii).

- Un copolímero con una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, particularmente en el rango de -20 a -50 °C, especialmente en el rango de -10 a -40 °C, es particularmente adecuado para usarse como o en un
- 20 adhesivo, especialmente adhesivo sensible a la presión.

Según una realización particular adicional, la composición polimérica resultante puede estar en la forma de una composición basada en agua (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente), preferiblemente en la forma de una composición basada en agua (a base de agua).

- 25 Especialmente, se prefieren las composiciones basadas en agua (a base de agua) ya que puede, por tanto, evitarse el uso de disolventes orgánicos y de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Consecuentemente, tanto el método inventivo como la composición polimérica resultante de esta realización particular de la presente invención, en donde la composición polimérica está en la forma de una composición basada en agua (a base de agua), son altamente respetuosas con el medioambiente y, por tanto, también cumplen con los requerimientos más recientes respecto a la compatibilidad medioambiental.

- 30 Con respecto al primer estadio (etapa) (a) del método inventivo, en lo siguiente se describirán realizaciones típicas y representativas, pero no limitantes.

- Típicamente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en presencia de al menos un iniciador de la polimerización, especialmente iniciador de la polimerización por radicales. Dicho iniciador asegura una iniciación o inicio eficiente de la reacción de polimerización y, por tanto, un curso de reacción eficiente. Esto asegura un procedimiento de
- 35 polimerización eficiente en el primer estadio (etapa) (a).

- Preferiblemente, dicho iniciador de la polimerización, especialmente iniciador de la polimerización por radicales, puede seleccionarse del grupo que consiste en iniciadores de la polimerización térmicos, iniciadores de la polimerización redox y combinaciones de los mismos, particularmente persulfatos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores inorgánicos y/u orgánicos y combinaciones de los mismos, más preferiblemente
- 40 seleccionado del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos y/u orgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), particularmente seleccionado del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN), más particularmente seleccionado del grupo que consiste en persulfato de potasio (KPS), persulfato de sodio (NaPS), persulfato de amonio (APS) o azobisisobutironitrilo (AIBN).

- Aparte de los azoiniciadores tales como p. ej., AIBN y persulfatos inorgánicos tales como, p. ej., KPS, NaPS y APS, el
- 45 estadio (etapa) (a), es decir, polimerización, también puede realizarse en presencia de otros iniciadores de la polimerización. El sistema iniciador puede elegirse, por ejemplo, de iniciadores térmicos, iniciadores redox o combinaciones de los mismos, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, 2-etil perhexanoato de terc-butilo, peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoilo. Pueden usarse iniciadores solubles en aceite y/o agua. Los agentes reductores adecuados de un sistema iniciador redox pueden incluir
- 50 compuestos, tales como compuestos de azufre con un bajo estado de oxidación, tales como sulfitos, sulfitos de hidrógeno, bisulfitos de metales alcalinos, aductos de cetona de bisulfitos, tales como bisulfito de acetona, disulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos y sus sales, tiosulfatos, sulfoxilatos de formaldehído y sus sales, compuestos de nitrógeno reductores, tales como hidroxilaminas, hidrosulfato de hidroxilamina y sales de hidroxilamonio, poliaminas y azúcares reductores, tales como sorbosa, fructosa, glucosa, lactosa y derivados de los mismos, enedíoles, tales como
- 55 ácido ascórbico y ácido isoascórbico, ácidos sulfínicos, ácidos hidroxi alquil sulfínicos, tales como ácido hidroxi metil sulfínico y ácido 2-hidroxi-2-sulfínico y sus sales. Los iniciadores redox se usan típicamente en combinación con cantidades traza de metales tales como hierro, por ejemplo, suministrado como sulfato ferroso.

Habitualmente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en presencia de al menos un tensioactivo (denominado de forma sinónima emulsionante). Esta realización también asegura un procedimiento de polimerización eficiente.

- 5 Especialmente, dicho tensioactivo o emulsionante puede ser un tensioactivo aniónico, no iónico o polimerizable, especialmente seleccionado del grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, particularmente disulfonatos de dodecil difenilóxido, y tensioactivos polimerizables (surfmers), especialmente tensioactivos polimerizables aniónicos y no iónicos que contienen grupos funcionales alilo, alquilo, (met)acrilato, estirénico, maleato, fumarato, crotonato, aliloxi y acrilamida, preferiblemente, sulfatos amónicos de polioxiálquilen alqueniéter (p. ej., Latemul PD-104, Kao Corporation), ésteres de fosfato de polialquilen monometacrilatos (p. ej., Sipomer PAM 200, Solvay), sales de amonio de sulfato de polioxi-etileno estirenado propenil fenil éter (p. ej., serie HITENOL AR, tensioactivos DKS), sales de amonio de sulfato de polioxi-etileno-1-(aliloximetil) alquil éter (p. ej., serie HITENOL KH, tensioactivos DKS), polioxi-etileno-1-(aliloximetil) alquil éteres (p. ej., serie NOIGEN KN, tensioactivos DKS), polioxi-etileno estirenado propenil fenil éteres (p. ej., serie NOIGEN AN, tensioactivos DKS).
- 10 Como tensioactivos apropiados, pueden usarse particularmente tensioactivos aniónicos, tales como, p. ej., sulfatos y sulfonatos de alquilo, alquil fenilo o fenilo estirenados, o tensioactivos aniónicos polimerizables que contienen sulfatos y sulfonatos junto con grupos polimerizables alilo, propenilo y propenil fenilo, o tensioactivos no iónicos polimerizables con parte hidrófila que contienen grupos de óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de ambos junto con grupos polimerizables como alilo, propenilo y propenil fenilo.
- 15 Sin embargo, según otra (es decir, alternativa) realización, el primer estadio (etapa) (a) también puede realizarse en ausencia de ningún tensioactivo (es decir, en ausencia de ningún emulsionante).
- Además, puede ser ventajoso cuando el primer estadio (etapa) (a) se realiza en presencia de al menos un tampón, especialmente un tampón de carbonato inorgánico, un tampón de hidrógeno carbonato o un tampón de hidróxido de amonio. Esta realización asegura un entorno de reacción estable y constante y, por tanto, un curso de reacción eficiente.
- 20 Particularmente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en condiciones neutras o ácidas, preferiblemente en condiciones ácidas.
- Particularmente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en un medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente), preferiblemente en un medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua). Especialmente, el medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de la polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un tampón, preferiblemente cada uno como se ha definido anteriormente en la presente memoria, y/u opcionalmente al menos un aditivo adicional. Esto asegura una reacción de polimerización eficiente en condiciones respetuosas con el medioambiente.
- 30 Además, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en diversas condiciones de temperatura. Habitualmente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse a temperaturas elevadas y/o en donde el primer estadio (etapa) (a) se realiza a una temperatura en el rango de 30 °C a 200 °C, especialmente en el rango de 30 °C a 150 °C, preferiblemente en el rango de 35 °C a 130 °C, más preferiblemente en el rango de 40 °C a 100 °C.
- Además, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en diversas condiciones de presión. Típicamente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa).
- 40 También, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse durante diversas duraciones. Típicamente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse durante una duración en el rango de 0,01 a 24 horas, especialmente en el rango de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el rango de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el rango de 0,75 a 4 horas.
- 45 Con el fin de proporcionar una semilla eficiente para el segundo estadio (etapa) posterior (b), es ventajoso ajustar el nivel de contenido de sólidos en el primer estadio (etapa) (a). Particularmente, a este respecto, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse hasta que se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del producto de prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (a), de al menos el 0,1 % en peso, especialmente de al menos el 0,5 % en peso, preferiblemente de al menos el 0,75 % en peso, más preferiblemente de al menos el 1 % en peso. Especialmente, a este respecto, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse hasta que se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del producto de prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (a), en el rango del 0,1 al 60 % en peso, especialmente en el rango del 0,5 al 55 % en peso, preferiblemente en el rango del 0,75 al 50 % en peso, más preferiblemente en el rango del 1 al 40 % en peso.
- 50 Según una realización típica, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en al menos una atmósfera esencialmente inerte, especialmente seleccionada de nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento previene reacciones secundarias no deseadas, especialmente debido a oxidación o hidrólisis.
- 55

Habitualmente, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse como una polimerización en emulsión, particularmente como una polimerización en emulsión por radicales, preferiblemente con tamaños de diámetro de la fase dispersada de 50 nm a 1 micrómetro. Esto asegura la producción de composiciones poliméricas con excelentes propiedades de formación de película y adhesión superior cuando se usa en o como un adhesivo.

- 5 Según una realización particular de la presente invención, es ventajoso cuando, en el primer estadio (etapa) (a) se alimenta una (pre)emulsión y/o una mezcla homogénea que contiene agua o disolvente, monómeros (i) y opcionalmente (iii) usada en este primer estadio (etapa) (a) y opcionalmente tensioactivo en una solución que contiene agua o disolvente y opcionalmente catalizador y/o tampón. Por lo tanto, se alimenta una mezcla homogénea de los monómeros en la solución, por lo que los monómeros están presentes en la solución en una distribución uniforme.
- 10 Esto asegura un procedimiento de polimerización eficiente.

- Según una realización particular más de la presente invención, es ventajoso cuando, después del primer estadio (etapa) (a) y/o antes del segundo estadio (etapa) (b), el producto de prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (a) y/o el medio de polimerización usado en el segundo estadio (etapa) (b) se neutraliza o alcaliniza, preferiblemente se neutraliza, o se ajusta a un valor de pH neutro o ligeramente alcalino, preferiblemente a un valor
- 15 de pH neutro, particularmente mediante el uso de un agente alcalino. Especialmente, se previene eficientemente, por lo tanto, una hidrólisis no deseada de los grupos éster y de las uniones acrilato.

Con respecto al segundo estadio (etapa) (b) del método inventivo, en lo siguiente se describirán realizaciones típicas y representativas, pero no limitantes.

- 20 Típicamente, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en presencia de al menos un iniciador de la polimerización, especialmente un iniciador de la polimerización por radicales.

- Especialmente, dicho iniciador de la polimerización, especialmente un iniciador de la polimerización por radicales, como se usa en la etapa (b) puede seleccionarse del grupo que consiste en iniciadores de la polimerización térmicos, iniciadores de la polimerización redox y combinaciones de los mismos, particularmente persulfatos, peróxidos, hidroperóxidos, perbenzoatos, peralcanoatos, azoiniciadores inorgánicos y/u orgánicos y combinaciones de los
- 25 mismos, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos y/u orgánicos y azobisisobutironitrilo (AIBN), particularmente seleccionado del grupo que consiste en persulfatos inorgánicos de metales alcalinos o alcalinotérreos y azobisisobutironitrilo (AIBN), más particularmente seleccionado del grupo que consiste en persulfato de potasio (KPS), persulfato de sodio (NaPS), persulfato de amonio (APS) o azobisisobutironitrilo (AIBN).

- 30 Básicamente, pueden usarse los mismos iniciadores de la polimerización que los usados en el estadio/etapa (a) en el estadio/etapa (b). Consecuentemente, para más detalles respecto a los iniciadores de la polimerización que se van a usar, se hace referencia a la explicación anterior para el estadio/etapa (a).

- Principalmente, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en presencia de al menos un tensioactivo (es decir, emulsionante). Esta medida también contribuye a asegurar un procedimiento de polimerización eficiente en el
- 35 segundo estadio (etapa) (b).

- Especialmente, dicho tensioactivo o emulsionante puede ser preferiblemente un tensioactivo aniónico, no iónico o polimerizable, especialmente seleccionado del grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/o propileno, y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, particularmente disulfonatos de dodecil
- 40 difenilóxido, y tensioactivos polimerizables (surfmers), especialmente tensioactivos polimerizables aniónicos y no iónicos que contienen grupos funcionales alilo, alquilo, (met)acrilato, estirénico, maleato, fumarato, crotonato, aliloxi y acrilamida, preferiblemente, sulfatos amónicos de polioxiálquilen alquileniléter (p. ej., Latemul PD-104, Kao Corporation), ésteres de fosfato de polialquilen monometacrilatos (p. ej., Sipomer PAM 200, Solvay), sales de amonio de sulfato de polioxiétileno estirenado propenil fenil éter (p. ej., serie HITENOL AR, tensioactivos DKS), sales de amonio de sulfato de polioxiétilen-1-(aliloximetil) alquil éter (p. ej., serie HITENOL KH, tensioactivos DKS), polioxiétilen-1-(aliloximetil) alquil éteres (p. ej., serie NOIGEN KN, tensioactivos DKS), polioxiétilen estirenado propenil fenil éteres (p. ej., serie NOIGEN AN, tensioactivos DKS).
- 45

- Básicamente, pueden usarse los mismos tensioactivos usados en el estadio/etapa (a) en el estadio/etapa (b). Consecuentemente, para más detalles respecto a los tensioactivos que se van a usar, se hace referencia a la
- 50 explicación anterior para el estadio/etapa (a).

Sin embargo, según otra (es decir, alternativa) realización, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en ausencia de ningún tensioactivo (es decir, en ausencia de ningún emulsionante).

- Además, puede ser ventajoso cuando el segundo estadio (etapa) (b) también se realiza en presencia de al menos un tampón, especialmente seleccionado del grupo que consiste en tampones de carbonato inorgánico, tampones de carbonato de hidrógeno y tampones de hidróxido de amonio. Esta realización asegura un entorno de reacción estable y constante y, por tanto, un curso de reacción eficiente.
- 55

Típicamente, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena (CTA). Un agente de transferencia de cadena, como se usa según la presente invención, tiene al menos un enlace químico débil, lo que, por lo tanto, facilita la reacción de transferencia de cadena. Por lo tanto, la masa molecular de las partículas de polímero resultantes de la composición polimérica puede controlarse y personalizarse, especialmente a través de la naturaleza química, propiedades físico-químicas y cantidades de dicho agente de transferencia de cadena. Dichos agentes de transferencia de cadena también pueden denominarse modificadores. Esto también influye en las masas moleculares y distribuciones de masas moleculares, particularmente también en el denominado índice de polidispersidad (PDI). Por tanto, las propiedades del adhesivo pueden personalizarse y/o modificarse con propósito, especialmente mejorarse, por la incorporación de un agente de transferencia de cadena (CTA), especialmente cuando se usa en cantidades en el rango del 0,001 al 2 % en peso, particularmente en el rango del 0,02 al 1,5 % en peso, basado en los monómeros (restos) que se van a copolimerizar y/o basado en la mezcla de monómeros de partida.

Especialmente, el agente de transferencia de cadena puede seleccionarse del grupo que consiste en tioles, especialmente tioles con una cadena alifática que contiene 4 a 18 átomos de carbono, y halocarbonos, especialmente seleccionados del grupo que consiste en dodecil mercaptano (DDM), tioglicolato de 2-etilhexilo, tetrabromometano, 1-butanotiol, 1-propanetiol, 1-pentanetiol, 1-hexantol, 2-metil-2-propanotiol, 1-octanotiol, 1-dodecanotiol y tetracloruro de carbono, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en dodecil mercaptano (DDM), 1-butanotiol, 1-dodecanotiol y tioglicolato de 2-etilhexilo.

Según una realización particular de la presente invención, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en condiciones neutras o ligeramente ácidas, preferiblemente en condiciones al menos esencialmente neutras. Especialmente, se previene, por lo tanto, una hidrólisis no deseada tanto de las uniones acrilato como de los grupos éster.

Particularmente, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en un medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente), preferiblemente en un medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua). Especialmente, el medio o vehículo líquido basado en agua (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de la polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un agente de transferencia de cadena (CTA), preferiblemente cada uno como se ha definido anteriormente en la presente memoria, y/u opcionalmente al menos un aditivo adicional. Esto asegura una reacción de polimerización eficiente en condiciones respetuosas con el medioambiente.

Además, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en diversas condiciones de temperatura. Habitualmente, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse a temperaturas elevadas. Especialmente, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse a una temperatura en el rango de 30 °C a 200 °C, especialmente en el rango de 30 °C a 150 °C, preferiblemente en el rango de 35 °C a 130 °C, más preferiblemente en el rango de 40 °C a 100 °C.

Además, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en diversas condiciones de presión. Habitualmente, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa).

También, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse durante diversas duraciones. Típicamente, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse durante una duración en el rango de 0,01 a 24 horas, especialmente en el rango de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el rango de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el rango de 0,75 a 4 horas.

Con el fin de proporcionar un rendimiento eficiente para las aplicaciones o usos finales de la composición polimérica, es ventajoso ajustar el nivel de contenido de sólidos también en el segundo estadio (etapa) (b). Particularmente, a este respecto, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse hasta que se haya alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del producto de polimerización que resulta del estadio (b), de al menos el 5 % en peso, especialmente de al menos el 10 % en peso, preferiblemente de al menos el 15 % en peso, más preferiblemente de al menos el 35 % en peso. Especialmente, en este contexto, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse hasta que se haya alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del producto de polimerización que resulta del estadio (b), en el rango del 5 al 90 % en peso, especialmente en el rango del 10 al 85 % en peso, preferiblemente en el rango del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente en el rango del 35 al 65 % en peso.

Según una realización típica, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada de nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento previene reacciones secundarias no deseadas, especialmente debido a oxidación o hidrólisis.

Habitualmente, el segundo estadio (etapa) (b) también puede realizarse como una polimerización en emulsión, particularmente como una polimerización en emulsión por radicales, preferiblemente con tamaños de diámetro de la fase dispersada de 50 nm a 1 micrómetro. Esto asegura la producción de composiciones poliméricas con excelentes propiedades de formación de película y adhesión superior, especialmente cuando se usa como o en adhesivos.

Según una realización particular, en el segundo estadio (etapa) (b) un resto adicional (monómero) (iv), como se ha definido anteriormente en la presente memoria, puede copolimerizarse con los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii).

Según otra realización particular, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en presencia de un resto adicional (monómero) (iv), como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

Como ya se ha delineado anteriormente en la presente memoria, el monómero adicional (iv) puede ser particularmente un monómero funcional que tiene un grupo carboxílico, un grupo hidroxilo, un grupo imida, un grupo amida o un grupo amina, por tanto, es capaz de formar enlaces de hidrógeno, especialmente con el sustrato, mejorando, por lo tanto, la adhesión. Se prefiere cuando el monómero adicional (iv) se incorpora en cantidades de aproximadamente 0,5 a 5 partes (es decir, partes en peso), especialmente entre 0,5 y 3 partes, preferiblemente entre 0,5 y 2 partes, con respecto al copolímero.

Especialmente, el resto adicional (monómero) (iv) puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido itacónico, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilamida y 2-aminoetil(met)acrilato y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular más, en el segundo estadio (etapa) (b) un reticulador, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria, puede copolimerizarse con los restos (i), (ii) y opcionalmente (iii).

Además, según una realización particular adicional, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en presencia de un reticulador, especialmente como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

En este contexto, una reticulación es un enlace que une una cadena de polímero con otra. Estas uniones pueden tomar la forma de enlaces covalentes o enlaces iónicos, preferiblemente la forma de enlaces covalentes. Mediante la reticulación de un polímero, se promueve un cambio en las propiedades físicas del polímero. Los reticuladores son los respectivos monómeros o moléculas, que son capaces de unir cadenas de polímero entre sí, especialmente formando un enlace, preferiblemente un enlace covalente, con cada cadena de polímero.

Como ya se ha delineado anteriormente en la presente memoria, la incorporación de un reticulador o agente de reticulación en el copolímero mejora la estabilidad y fuerza intrínseca, por tanto, previniendo el fallo cohesivo de un adhesivo que contiene el copolímero bajo tensión (es decir, rotura de las fuerzas de unión intramolecular en el adhesivo – el enlace al sustrato respectivo, sin embargo, no se rompe). En este contexto, pueden usarse o incorporarse todos los reticuladores conocidos como tales de técnica anterior en este campo técnico.

Según una realización preferida de la presente invención, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en ausencia de ningún agente de transferencia de cadena (CTA).

Según otra realización preferida de la presente invención, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena (CTA).

Según una realización preferida adicional de la presente invención, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse en ausencia de ningún agente de transferencia de cadena (CTA) y el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse en presencia de un agente de transferencia de cadena (CTA). Esto da lugar a partículas de polímero en la composición polimérica particularmente adecuadas para el uso en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión.

Según una realización particular de la presente invención, también es ventajoso cuando, en el segundo estadio (etapa) (b) se alimentan (pre)emulsión y/o una mezcla homogénea que contiene agua o disolvente, los monómeros (i) y opcionalmente (iii) usados en este segundo estadio (etapa) (b), monómero (ii) y opcionalmente el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o el tensioactivo en una solución que contiene agua o disolvente, la semilla y opcionalmente el catalizador. Por lo tanto, también en el segundo estadio (etapa) (b), se alimenta una mezcla homogénea de los monómeros en la solución, por lo tanto, los monómeros y la semilla están presentes en la solución en una distribución uniforme. Esto asegura un procedimiento de polimerización eficiente.

Según una realización particular, el método da lugar a la producción de una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica que puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i) y (ii), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii) de (25-99)/(1-75), especialmente (35-98)/(2-65), preferiblemente (40-95)/(5-55).

Según otra realización particular más, el método da lugar a la producción de una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica que puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)/(iii)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50),

más preferiblemente (50-95)/(0,5-4)/(5-30), incluso más preferiblemente (65-95)/(0,5-3)/(10-25), lo más preferiblemente (80-95)/(0,5-1,5)/(15-20).

Según una realización particular adicional más, el método da lugar a la producción de una composición polimérica, preferiblemente una dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), composición polimérica que puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)/(iii)/(iv)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii), (iii) y (iv) preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-99)/(0,1-5)/ (1-80)/(0,5-5), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65)/(0,5-3), preferiblemente (40-95)/ (0,5-4)/(5-50)/(0,5-2).

Según una realización particular del método inventivo, el primer estadio (etapa) (a) y/o el segundo estadio (etapa) (b), preferiblemente al menos el segundo estadio (etapa) (b), pueden ir seguidos de una etapa de post-polimerización. Especialmente, la post-polimerización puede realizarse para eliminar monómeros residuales. Particularmente, la post-polimerización puede realizarse a temperaturas elevadas. Especialmente, la post-polimerización puede realizarse a una temperatura en el rango de 30 °C a 200 °C, especialmente en el rango de 30 °C a 150 °C, preferiblemente en el rango de 35 °C a 130 °C, más preferiblemente en el rango de 40 °C a 100 °C. Particularmente, la post-polimerización puede realizarse a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa). Especialmente, la post-polimerización puede realizarse durante una duración en el rango de 0,01 a 24 horas, especialmente en el rango de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el rango de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el rango de 0,75 a 4 horas.

Como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, según una realización particular del método inventivo, el método de la presente invención se realiza en ausencia de disolventes orgánicos y/o en ausencia de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Esto da lugar a una alta compatibilidad medioambiental. También, esto se corresponde con regulaciones y medidas sanitarias y de seguridad estrictas, especialmente con respecto a los estándares de seguridad en el trabajo y de seguridad industrial. Además, esto también se corresponde con regulaciones y medidas sanitarias con respecto al uso de la composición polimérica áreas relacionadas con la alimentación y las bebidas.

Según una realización preferida de la presente invención, el método y/o la polimerización puede realizarse hasta que se ha alcanzado y/u obtenido un contenido de sólidos de la composición polimérica resultante del 5 al 90 % en peso, especialmente del 10 al 85 % en peso, preferiblemente del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente del 35 al 65 % en peso.

Como se ha afirmado anteriormente en la presente memoria, según una realización preferida de la presente invención, el primer estadio (etapa) (a) puede realizarse hasta que se ha alcanzado y/u obtenido un contenido de sólidos del producto de la prepolimerización en emulsión (semilla) resultante del 0,1 al 60 % en peso, especialmente del 0,5 al 55 % en peso, preferiblemente del 0,75 al 50 % en peso, más preferiblemente del 1 al 40 % en peso.

Como también se ha afirmado anteriormente en la presente memoria, según una realización preferida adicional de la presente invención, el segundo estadio (etapa) (b) puede realizarse hasta que se ha alcanzado y/u obtenido un contenido de sólidos de la composición polimérica resultante del 5 al 90 % en peso, especialmente del 10 al 85 % en peso, preferiblemente del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente del 35 al 65 % en peso.

Con respecto al resto (ii), el resto (ii) del copolímero de la composición polimérica producida por el método inventivo deriva de isosorbida que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono).

Los monómeros mono o difuncionales derivados de isosorbida pueden obtenerse funcionalizando la isosorbida, especialmente sustituyendo al menos uno de los grupos hidroxilo.

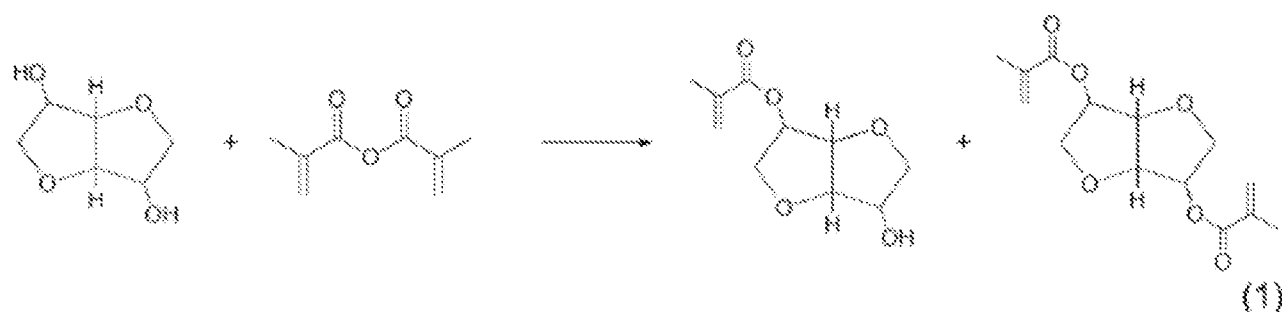
Según una realización particular, se prefiere cuando el resto (ii) se obtiene por esterificación.

Según otra realización particular, se prefiere cuando el monómero mono o difuncional derivado de isosorbida, que está comprendido por el resto (ii), se puede obtener mediante esterificación.

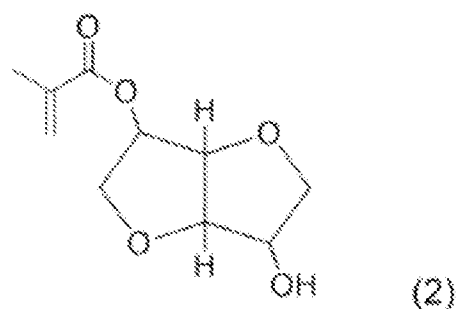
Según una realización particular adicional, se prefiere cuando el resto (ii) se obtiene por la esterificación de la isosorbida con anhídrido metacrílico.

Según otra realización particular más, se prefiere cuando el monómero mono o difuncional derivado de isosorbida, que está comprendido por el resto (ii), se puede obtener mediante esterificación de la isosorbida con anhídrido metacrílico.

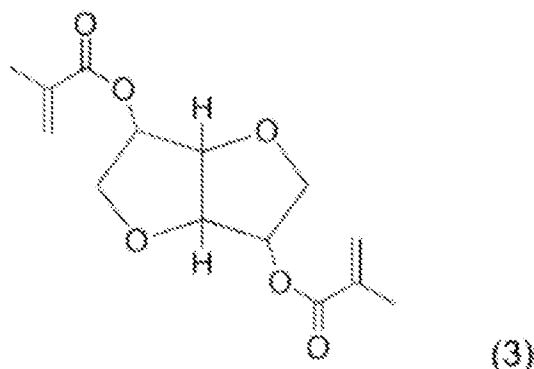
La ruta sintética de la esterificación de la isosorbida con anhídrido metacrílico se muestra en el siguiente esquema general (1):



Según una realización particular, se prefiere cuando el monómero monofuncional derivado de isosorbida, que está comprendido por el resto (ii), se representa por la siguiente fórmula (2):



- 5 Además, Según una realización particular, también se prefiere cuando el monómero difuncional derivado de isosorbida, que está comprendido por el resto (ii), se representa por la siguiente fórmula (3):



- Típicamente, la esterificación puede realizarse en presencia de al menos un catalizador. En este contexto, el al menos un catalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en catalizadores organometálicos, catalizadores orgánicos y catalizadores enzimáticos; preferiblemente el catalizador puede seleccionarse de (1) catalizadores organometálicos del grupo que consiste en metal octanoatos tales como octanoato de estaño (SnOct_2) y octanoato de zinc (ZnOct_2), acetilacetato de aluminio (Alacac), 2-dibutil-2-stanna-1,3-dioxepán (DSDOP), isopropóxido de aluminio, cloruro de litio, butil-litio, terc-butóxido de litio, terc-butóxido de potasio, dometóxido de calcio; (2) catalizadores orgánicos del grupo que consiste en 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), catalizadores de tipo tiourea, piridina, imidazol, trimetilamina, N,N-di-isopropil-etilamina y hexametilentetramina, y (3) catalizadores enzimáticos del grupo que consiste en lipasas, preferiblemente lipasa B de *Candida antarctica* (CALB); más preferiblemente el catalizador puede seleccionarse del grupo de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), piridina, imidazol, trimetilamina, N,N-di-isopropil-etilamina y hexametilentetramina, incluso más preferiblemente el catalizador puede ser 4-dimetil-aminopiridina (DMAP).
- El catalizador enzimático preferido, es decir, lipasa B de *Candida antarctica* (CALB), es un miembro de la familia de las lipasas y se origina de la levadura *Candida antarctica*. Una lipasa es esencialmente cualquier enzima que cataliza la hidrólisis de lípidos (es decir, grasas). Las lipasas son una subclase de esterasas. CALB es una lipasa ideal y robusta que cataliza una diversidad de reacciones incluyendo muchas diferentes síntesis regio y enantioselectivas, incluyendo también polimerizaciones de apertura de anillo, tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria y más adelante en la presente memoria.

Habitualmente, la esterificación puede realizarse en presencia de un disolvente, especialmente en presencia de un disolvente orgánico, preferiblemente en presencia de diclorometano. El uso de diclorometano como disolvente, sin vinculación a ninguna teoría, puede prevenir la escisión no deseada del anhídrido rindiendo ácido metacrílico.

- 5 Además, la esterificación puede realizarse en diversas condiciones de temperatura. Habitualmente, la esterificación puede realizarse a una temperatura en el rango de -10 °C a 30 °C, especialmente en el rango de -5 °C a 25 °C, preferiblemente en el rango de 0 °C a 20 °C.

Además, la esterificación puede realizarse en diversas condiciones de presión. Típicamente, la esterificación puede realizarse a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiental (1 bar o 101,325 kPa).

- 10 También, la esterificación puede realizarse durante diversas duraciones. Típicamente, la esterificación puede realizarse durante una duración en el rango de 0,01 a 24 horas, especialmente en el rango de 0,1 a 20 horas, preferiblemente en el rango de 0,5 a 18 horas, más preferiblemente en el rango de 0,75 a 12 horas.

- 15 Según una realización típica, la esterificación puede realizarse en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada de nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento previene reacciones secundarias no deseadas, especialmente debido a oxidación o hidrólisis.

- 20 Según una realización particular, la esterificación, especialmente la esterificación de isosorbida con anhídrido metacrílico, puede dar lugar a la producción de una mezcla que comprende un monómero monofuncional derivado de isosorbida que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende dos sustituyentes comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono).

- 25 La mezcla producida puede usarse directamente en el método inventivo para producir una composición polimérica, preferiblemente dispersión (emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente sin ninguna purificación. En este contexto, el uso de la mezcla sin ninguna purificación permite un alto rendimiento, reduce la cantidad de disolvente usado y mejora la economía del proceso total (es decir, tanto la producción del resto (monómero) (ii) como la producción de la composición polimérica y el adhesivo).

- 30 Según otra realización particular, la esterificación, especialmente la esterificación de isosorbida con anhídrido metacrílico, puede dar lugar a la producción de una mezcla que comprende metacrilato de isosorbida y dimetacrilato de isosorbida. Especialmente, la relación molar de metacrilato de isosorbida: dimetacrilato de isosorbida es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1.

- 35 Especialmente, la relación de aproximadamente 4 : 1 de metacrilato de isosorbida: dimetacrilato de isosorbida da lugar a propiedades bien equilibradas de cohesión y adhesión, proporcionando suficiente reticulación a la microestructura pero, al mismo tiempo, aumentando la adhesividad de las fibrillas de polímero y por tanto mejorando la cualidad de removible en agua.

- 40 Según una realización alternativa, la esterificación, especialmente la esterificación de isosorbida con anhídrido metacrílico, puede ir seguida de una purificación, especialmente por cromatografía en columna. Típicamente, una mezcla de hexano y acetato de etilo, preferiblemente puede usarse en una relación hexano : acetato de etilo de 6 : 4, como un eluyente. Especialmente, el monómero monofuncional y difuncional derivado de isosorbida que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) pueden separarse uno de otro.

- 45 La separación del monómero monofuncional y difuncional derivado de isosorbida permite el uso de solo un monómero en la copolimerización o el ajuste exacto de la relación usada de metacrilato de isosorbida: dimetacrilato de isosorbida, haciendo, por tanto, posible personalizar el adhesivo específico y las propiedades cohesivas con respecto a la aplicación exacta.

- Según una realización particular adicional, la composición polimérica producida según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores puede tener un contenido de sólidos en el rango del 5 al 90 % en peso, especialmente en el rango del 10 al 85 % en peso, preferiblemente en el rango del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente en el rango del 35 al 65 % en peso, preferiblemente según ISO 124:2014.

- 50 El término del denominado contenido de sólidos indicado anteriormente en la presente memoria y más adelante en la presente memoria es conocidos para los expertos en la técnica y usado en la presente memoria según el lenguaje y entendimiento común. El contenido de sólidos indicado anteriormente en la presente memoria y más adelante en la presente memoria se refiere particularmente al material no volátil (es decir, contenido de no volátiles) contenido en la emulsión, es decir, este es el material (es decir, contenido) que queda después de eliminar los volátiles (p. ej., disolvente) (p. ej., evaporizado). En el contexto de la presente invención, el volátil (es decir, disolvente) es preferiblemente agua, es decir, el contenido de sólidos esencialmente se refiere a la parte de la emulsión que no es
- 55

agua, es decir, que queda después de eliminar el agua. El contenido de sólidos puede determinarse especialmente según el estándar ISO 124:2014.

Además, según otra realización particular, el copolímero producido según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y comprendido por la composición polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, especialmente en el rango de -10 a -40 °C, especialmente como se determina por calorimetría de barrido diferencial, preferiblemente, según DIN EN ISO 11357-2:2014.

Según otra realización particular más, el copolímero producido según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y comprendido por la composición polimérica puede tener una masa molecular promedio en peso (M_w) en el rango de 10^3 a 10^6 g/mol, especialmente en el rango de 10^4 a $5 \cdot 10^5$ g/mol, especialmente como se determina por dispersión de la luz multi-ángulo (MALS), particularmente fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico con detección por dispersión de la luz multi-ángulo e índice de refracción (AF4/MALS/RI).

La masa molecular promedio en peso (M_w) o masa molecular promedio en masa se refiere a la masa molecular promediada por la proporción de masa relativa. La masa molecular promedio en peso (M_w) se determina por la siguiente fórmula, en donde N_i se refiere al número de moléculas y M_i al peso medido de una molécula, cada uno con la unidad de repetición i .

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

La dispersión dinámica de la luz (DLS) es una técnica usada para determinar el perfil de distribución del tamaño de partículas pequeñas en suspensiones o polímeros en soluciones. Una fuente de luz monocromática, habitualmente un láser, se dispara a través de un polarizador y en una muestra (es decir, la suspensión o solución que contiene las partículas que se van a analizar). La luz dispersada va entonces a través de un segundo polarizador y se recoge entonces por un fotomultiplicador. La dispersión de la luz multi-ángulo (MALS) describe una técnica para medir la luz dispersada por una muestra en una pluralidad de ángulos. se usa para determinar *inter alia* la masa molecular absoluta en soluciones mediante la detección de cómo las partículas dispersan la luz.

El término "AF4" se refiere a el fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico y es un método de fraccionamiento (es decir, separación) usado para la caracterización de nanopartículas, polímeros y proteínas, en donde se usa un flujo muy delgado frente al que se aplica un campo perpendicular para el fraccionamiento (separación).

Cuando se acopla el fraccionamiento AF4 con la detección por dispersión de la luz multi-ángulo e índice de refracción (MALS/RI), es posible determinar la masa molecular promedio en peso (M_w) sin la necesidad de estándares de calibración.

Según una realización particular adicional más, el copolímero producido según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y comprendido por la composición polimérica puede tener una masa molecular promedio en peso (M_w) en el rango de 10^7 a 10^{10} g/mol, especialmente en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol, especialmente como se determina por dispersión de la luz multi-ángulo (MALS), particularmente fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico con detección por dispersión de la luz multi-ángulo e índice de refracción (AF4/MALS/RI).

Según una realización particular del método inventivo, el copolímero producido según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y comprendido por la composición polimérica tiene una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, preferiblemente una distribución de masa molecular basada en peso.

La distribución de masa molecular describe la relación entre el número de moles de cada especie de polímero y la masa molecular de esa especie. En los polímeros, las cadenas de polímero individuales raramente tienen exactamente el mismo grado de polimerización y masa molecular, por tanto, existe siempre una distribución alrededor de un valor promedio. En la práctica, debido al tamaño limitado de los monómeros individuales y a las reacciones secundarias, siempre hay grandes variaciones de este valor promedio. Por ejemplo, puede obtenerse una la distribución multimodal, especialmente bimodal, en donde existen varios máximos, especialmente dos, separados. Las indicaciones de distribución de masa molecular a las que se hace referencia anteriormente en la presente memoria y más adelante en la presente memoria se refieren particularmente a distribuciones de masa molecular basada en peso o basada en masa.

Especialmente, la distribución multimodal de masa molecular, especialmente la distribución bimodal de masa molecular, del copolímero producido según el método definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores y comprendido por la composición polimérica puede controlarse y/o personalizarse, durante su producción, mediante el proceso de reacción, condiciones y/o composición, especialmente por el resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o un reticulador opcional, preferiblemente mediante la naturaleza química, propiedades físico-químicas y/o cantidades del resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o el reticulador.

Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren por al menos 10^1 g/mol, especialmente por al menos 10^2 g/mol, preferiblemente por al menos 10^3 g/mol.

Habitualmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren como máximo por 10^7 g/mol, especialmente como máximo por 10^6 g/mol, preferiblemente como máximo por 10^5 g/mol.

Preferiblemente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren por un rango de 10^1 g/mol a 10^7 g/mol, especialmente por un rango de 10^2 g/mol a 10^6 g/mol, preferiblemente por un rango de 10^3 g/mol a 10^5 g/mol.

Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde un primer máximo de distribución está en el rango de 10^3 g/mol a 10^6 g/mol y un segundo máximo de distribución está en el rango de 10^7 g/mol a 10^{10} g/mol, especialmente un primer máximo de distribución está en el rango de 10^4 g/mol a $5 \cdot 10^5$ g/mol y un segundo máximo de distribución está en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol.

También, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren por al menos 10^1 g/mol, especialmente por al menos 10^2 g/mol, preferiblemente por al menos 10^3 g/mol.

Habitualmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren como máximo por 10^7 g/mol, especialmente como máximo por 10^6 g/mol, preferiblemente como máximo por 10^5 g/mol.

Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren por un rango de 10^1 g/mol a 10^7 g/mol, especialmente por un rango de 10^2 g/mol a 10^6 g/mol, preferiblemente por un rango de 10^3 g/mol a 10^5 g/mol.

Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde un primer modo de distribución está en el rango de 10^3 g/mol a 10^6 g/mol y un segundo modo de distribución está en el rango de 10^7 g/mol a 10^{10} g/mol, especialmente un primer modo de distribución está en el rango de 10^4 g/mol a $5 \cdot 10^5$ g/mol y un segundo modo de distribución está en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol.

Además, según una realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener un contenido de gel en el rango del 5 al 90 %, especialmente en el rango del 20 al 80 %, preferiblemente en el rango del 25 al 75 %, más preferiblemente en el rango del 30 al 70 %, especialmente como se determina por extracción Soxhlet con tetrahidrofurano (THF) como disolvente, preferiblemente según ASTM-D2765.

El contenido de gel es una medida de la fracción insoluble del polímero en un buen disolvente y se toma como el grado de reticulación del polímero. Se mide secando en primer lugar el látex antes de solubilizarlo en un disolvente tal como tetrahidrofurano (THF). En las partes de látex donde la densidad de las reticulaciones es baja, el látex se disuelve, pero las partes de látex con una alta reticulación se hincharán y forman un gel. Luego, la solución de disolvente se filtra y se recoge el gel. Una vez seco, se pesa, y este número se divide por el peso original para obtener un porcentaje de gel.

La extracción Soxhlet es un método usado para extraer continuamente constituyentes solubles (partes), en donde el disolvente se calienta a reflujo y el extracto que contiene disolvente y el constituyente resuelto se vacía continuamente en un sifón. Así, los constituyentes solubles se separan de forma continua de los insolubles.

Además, según otra realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de desprendimiento a 180° en el rango de 5 a 35 N/25 mm, especialmente en el rango de 7,5 a 30 N/25 mm, preferiblemente en el rango de 10 a 25 N/25 mm, más preferiblemente 5 a 10 N/25 mm, preferiblemente según ASTM-D3330.

El ensayo de adhesión de desprendimiento a 180° se usa para determinar la fuerza requerida para desunir dos componentes unidos por un adhesivo. En el ensayo de desprendimiento a 180°, se mantiene un ángulo constante de 180° mientras se desprenden entre sí los dos componentes pegados.

También, según una realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de bucle-pegajosidad en el rango de 5 a 50 N/25 mm, especialmente en el rango de 6 a 40 N/25 mm, preferiblemente en el rango de 7 a 40 N/25 mm, preferiblemente según ASTM-D6195.

Los ensayos de pegajosidad de bucle están destinados al control de calidad y especificación de cintas adhesivas y adhesivos sensibles a la presión. Se especifica que la longitud y anchura son 25 mm de la tira de bucle, también se especifican las dimensiones y material de la placa base y la velocidad del ensayo. La pegajosidad se define como la fuerza requerida para separar, a una velocidad especificada, un bucle que ha contactado adhesivamente un área especificada de superficies definidas.

Según una realización particular adicional, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de cizalla en el rango de 30 a 14.000 min, especialmente en el rango de 50 a 13.000 min, preferiblemente en el rango de 120 a 12.000 min, preferiblemente según ASTM-D3654.

La fuerza de cizalla o también denominada resistencia a la cizalla es la capacidad de un material de resistir fuerzas que pueden causar que la estructura interna del material se deslice contra sí misma. Los adhesivos tienden a tener una alta fuerza de cizalla. Por tanto, la fuerza de cizalla es la fuerza de un material o componente frente al tipo de fallo de rendimiento o estructural cuando el material o componente fallan por cizalla. Es, por lo tanto, la carga que un objeto es capaz de soportar en una dirección paralela a la cara del material, en oposición a perpendicular a la superficie.

Además, según otra realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores SAFT en el rango de 20 a 200 °C, especialmente en el rango de 30 a 185 °C, preferiblemente en el rango de 40 a 170 °C, preferiblemente según ASTM-D4498.

Una modificación del ensayo de resistencia a la cizalla es el ensayo de fallo de adhesión por cizalla (SAFT), que es una modificación de ASTM D-4498 – un método de ensayo estándar para la temperatura de fallo por calor en cizalla de adhesivos de fusión en caliente. Como se describe en este método, las muestras se ensambian como en el ensayo de cizalla usando una carga de 500 g y se ponen en la cámara de ensayo. La temperatura de la cámara empieza en la ambiental y sube gradualmente a una tasa prescrita. La temperatura a la cual la capa de adhesivo falla se indica como la temperatura de fallo de adhesión por cizalla (SAFT) y sirve como una guía para el rendimiento a alta temperatura del adhesivo.

Típicamente, la masa molecular promedio en peso (M_w) de las moléculas de polímero y/o de las partículas de la composición polimérica puede controlarse y/o personalizarse, durante su producción, por el resto (ii) y/o un agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o un reticulador opcional, especialmente mediante la naturaleza química,

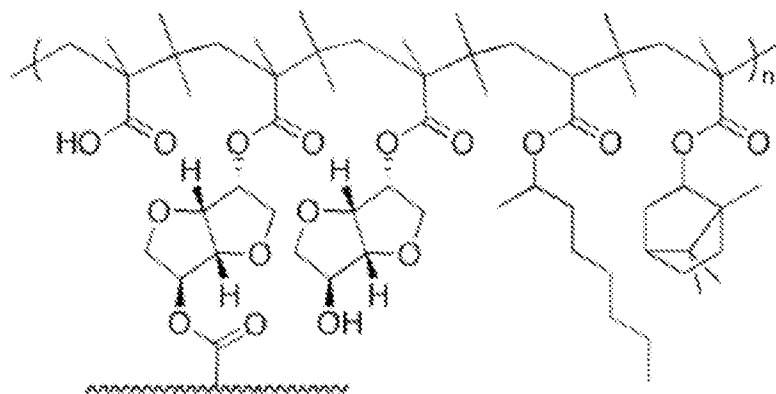
propiedades físico-químicas y/o cantidades del resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o el reticulador opcional. Por tanto, la composición polimérica resultante puede ajustarse para que sea adecuada para el uso y aplicación exactos y, por lo tanto, respectivamente las características necesarias.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a un método para la síntesis de un monómero funcional mono o dual derivado de isosorbida, más específicamente dimetacrilato de isosorbida, monometacrilato de isosorbida y mezclas de los mismos. Estos monómeros o su mezcla pueden incorporarse en una composición polimérica, especialmente usada como o en formulaciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) usando un proceso de polimerización en emulsión semicontinuo sembrado. Los PSA a base de agua sintetizados con los monómeros inventivos o su mezcla según el método de la presente invención tienen un excelente rendimiento adhesivo (medido, p. ej., como sonda-pegajosidad, resistencia a la cizalla y resistencia al desprendimiento).

Especialmente, el conjunto de monómeros que comprende isosorbida monometacrilica y dimetacrilica tiene la capacidad de actuar como un reticulador, así como promover la cualidad de removible en agua de un adhesivo respectivo sin usar agentes de adhesividad u otros polímeros solubles en la formulación. Particularmente, para alcanzar este objetivo, se incorpora entre el 0,5 y el 5 % en peso de esta mezcla en el copolímero, especialmente en combinación con monómeros (met)acrílicos, usados como en un PSA. En este contexto, debe indicarse, que la composición polimérica inventiva puede sintetizarse con un bio-contenido de hasta el 72 % con propiedades adhesivas tan buenas como composiciones poliméricas similares basadas en petróleo y con una cualidad de removible completa en 30 min en agua a 25 °C y en 10 min en agua a 65 °C.

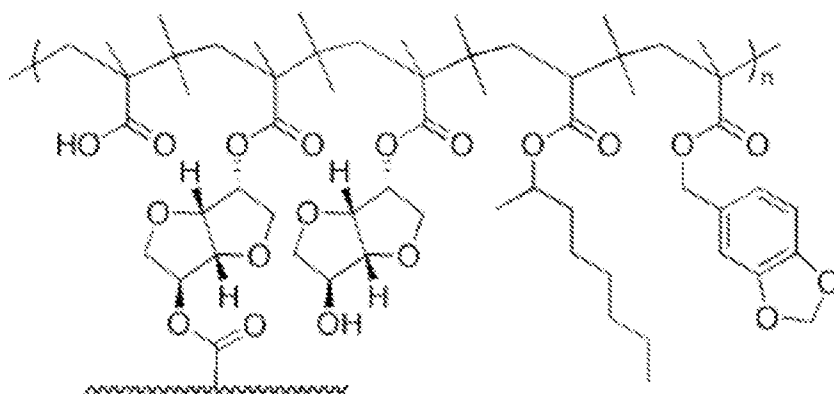
En lo siguiente, se muestran varios esquemas ejemplares que ilustran copolímeros producidos por el método inventivo y comprendido por la composición polimérica inventiva, en donde los isómeros estructurales preferidos (el monometacrilato tiene el resto metacrílico en la posición *endo*) y en donde para una ilustración más sencilla se ilustran los copolímeros en bloque:

La Fórmula (7) representa un copolímero comprendido por la composición inventiva y producido por el método inventivo usando la mezcla inventiva que comprende isosorbida monometacrilica y dimetacrilica como monómero (ii) y usando 2-octilacrilato, isobornilmetacrilato y ácido metacrílico como monómeros (i), (iii) y (iv), en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente) y en donde la línea sinuosa indica una cadena de polímero adicional de la misma estructura conectadas y/o unidas entre sí mediante el reticulador mostrado en la siguiente fórmula:



(7)

La Formula (9) representa un copolímero comprendido por la composición inventiva y producido por el método inventivo usando la mezcla inventiva que comprende isosorbida monometacrilica y dimetacrilica como monómero (ii) y usando 2-octilacrilato, piperonilmetacrilato y ácido metacrílico como monómeros (i), (iii) y (iv), en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente) y en donde la línea sinuosa indica una cadena de polímero adicional de la misma estructura conectadas y/o unidas entre sí mediante el reticulador mostrado en la siguiente fórmula:



(9)

En conjunto, la presente invención proporciona un método eficiente y económico para producir, en condiciones compatibles con el medioambiente y con altos rendimientos, una composición polimérica que proporciona propiedades de alto rendimiento, especialmente cuando se usa como o en un adhesivo. La multitud de las respectivas particularidades y ventajas vinculadas al método inventivo y a la composición polimérica resultante, así como a sus usos y aplicaciones se han discutido con detalle anteriormente en la presente memoria, de manera que, a este respecto, se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores.

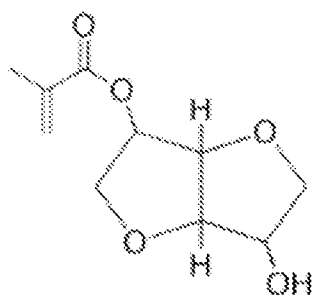
Según un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a una composición polimérica, preferiblemente dispersión (emulsión o látex), particularmente para usarse como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), en donde la composición polimérica se puede obtener por un método como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

Según una realización particular, continuando con este aspecto de la presente invención, la presente invención está dirigida a una composición polimérica, preferiblemente una dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

en donde la composición polimérica comprende un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

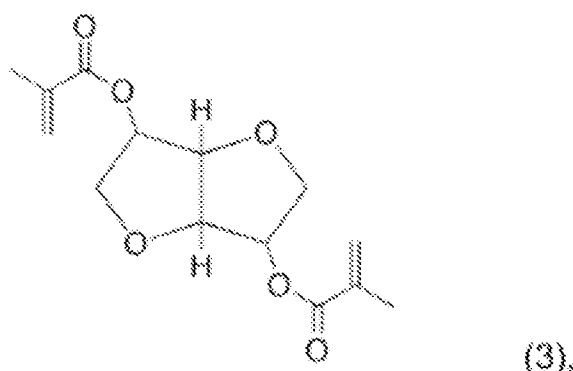
(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



(2)

y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):

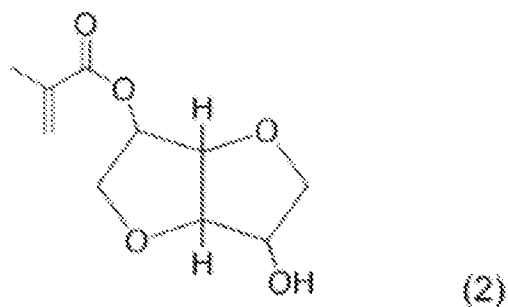


en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1,

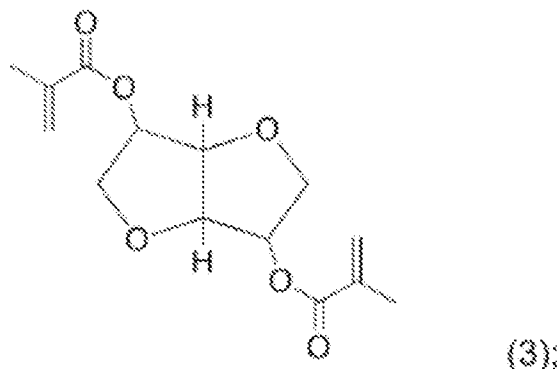
- 5 (iii) opcionalmente, al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C.

Además, según este aspecto de la presente invención, también se prefiere

- 10 cuando el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C, comprende o es n-butilacrilato, 2-octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos; y/o cuando el resto (ii) comprende o es una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



- 15 en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente puede variar en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1; y/o

- 20 cuando el resto (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, comprende o es metilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, bencilmetacrilato, piperonil-metacrilato, estireno y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i) y (ii), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii) de (25-99)/(1-75), especialmente (35-98)/(2-65), preferiblemente (40-95)/(5-55).

5 Según otra realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)/(iii)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50), más preferiblemente (50-95)/(0,5-4)/(5-30), incluso más preferiblemente (65-95)/(0,5-3)/(10-25), lo más preferiblemente (80-95)/(0,5-1,5)/(15-20).

Según una realización particular adicional de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

(i)/(ii)/(iii)/(iv)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii) (iii) y (iv), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80)/(0,5-5), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65)/(0,5-3), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50)/(0,5-2).

Con respecto a la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva, en lo siguiente se describirán realizaciones típicas y representativas, pero no limitantes, y características:

Típicamente, la composición polimérica inventiva puede tener un contenido de sólidos en el rango del 5 al 90 % en peso, especialmente en el rango del 10 al 85 % en peso, preferiblemente en el rango del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente en el rango del 35 al 65 % en peso, preferiblemente según ISO 124:2014.

Un contenido de sólidos en este rango es especialmente adecuado para usarse como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas). En particular, las composiciones poliméricas con el contenido de sólidos especificado anterior es fácilmente aplicable y procesable, especialmente con respecto a los adhesivos mencionados anteriormente.

La temperatura de transición vítrea del copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva puede variar en un amplio rango. Habitualmente, el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva puede tener una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, especialmente en el rango de -10 a -40 °C, especialmente como se determina por calorimetría de barrido diferencial, preferiblemente, según DIN EN ISO 11357-2:2014.

Según una realización particular, el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva puede tener una masa molecular promedio en peso (M_w) en el rango de 10^3 a 10^6 g/mol, especialmente en el rango de 10^4 a $5 \cdot 10^5$ g/mol, especialmente como se determina por dispersión de la luz multi-ángulo (MALS), particularmente fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico con detección por dispersión de la luz multi-ángulo e índice de refracción (AF4/MALS/RI).

Según una realización particular diferente, el copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva puede tener una masa molecular promedio en peso (M_w) en el rango de 10^7 a 10^{10} g/mol, especialmente en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol, especialmente como se determina por dispersión de la luz multi-ángulo (MALS), particularmente fraccionamiento de flujo de campo de flujo asimétrico con detección por dispersión de la luz multi-ángulo e índice de refracción (AF4/MALS/RI).

Según una realización particular adicional, el copolímero comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, preferiblemente distribución de masa molecular basada en peso.

En este contexto, la distribución multimodal de masa molecular, especialmente la distribución bimodal de masa molecular, del copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede controlarse y/o personalizarse, durante su producción, mediante el proceso de reacción, condiciones y/o composición, especialmente por el resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o un reticulador opcional, preferiblemente mediante la naturaleza química, propiedades físico-químicas y/o cantidades del resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o el reticulador.

Habitualmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos

dos máximos de distribución (picos) difieren por al menos 10^1 g/mol, especialmente por al menos 10^2 g/mol, preferiblemente por al menos 10^3 g/mol.

5 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren como máximo por 10^7 g/mol, especialmente como máximo por 10^6 g/mol, preferiblemente como máximo por 10^5 g/mol.

10 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren por un rango de 10^1 g/mol a 10^7 g/mol, especialmente por un rango de 10^2 g/mol a 10^6 g/mol, preferiblemente por un rango de 10^3 g/mol a 10^5 g/mol.

15 Además, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos máximos de distribución (picos), en donde un primer máximo de distribución está en el rango de 10^3 g/mol a 10^6 g/mol y un segundo máximo de distribución está en el rango de 10^7 g/mol a 10^{10} g/mol, especialmente un primer máximo de distribución está en el rango de 10^4 g/mol a $5 \cdot 10^5$ g/mol y un segundo máximo de distribución está en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol.

25 Adicionalmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren por al menos 10^1 g/mol, especialmente por al menos 10^2 g/mol, preferiblemente por al menos 10^3 g/mol.

30 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren como máximo por 10^7 g/mol, especialmente como máximo por 10^6 g/mol, preferiblemente como máximo por 10^5 g/mol.

35 Habitualmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren por un rango de 10^1 g/mol a 10^7 g/mol, especialmente por un rango de 10^2 g/mol a 10^6 g/mol, preferiblemente por un rango de 10^3 g/mol a 10^5 g/mol.

40 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente, véanse las Fig. 4A y 4B), puede comprender al menos dos modos de distribución de masa molecular (fracciones), especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde un primer modo de distribución está en el rango de 10^3 g/mol a 10^6 g/mol y un segundo modo de distribución está en el rango de 10^7 g/mol a 10^{10} g/mol, especialmente un primer modo de distribución está en el rango de 10^4 g/mol a $5 \cdot 10^5$ g/mol y un segundo modo de distribución está en el rango de $5 \cdot 10^7$ a $5 \cdot 10^9$ g/mol.

55 Con respecto a películas producidas a partir de la composición polimérica inventiva, especialmente aplicando la composición polimérica inventiva a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), en lo siguiente se describirán realizaciones típicas y representativas, pero no limitantes, y características, en donde todas estas realizaciones y características pueden modificarse seleccionando los restos (i),

(ii), opcionalmente (iii) y opcionalmente (iv) (es decir, seleccionado los restos sobre la base de sus características y su interacción), especialmente de los grupos enumerados anteriormente en la presente memoria, particularmente con respecto al método inventivo, sus cantidades respectivas y ajustando el método de producción (p. ej., tiempo de polimerización, temperatura de polimerización, catalizador, agente de transferencia de cadena etc., especialmente según los rangos descritos con respecto al método inventivo anteriormente en la presente memoria) para obtener un copolímero comprendido por la composición polimérica inventiva que está personalizado o a medida para su aplicación o uso específico:

Tipicamente, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener un contenido de gel en el rango del 5 al 90 %, especialmente en el rango del 20 al 80 %, preferiblemente en el rango del 25 al 75 %, más preferiblemente en el rango del 30 al 70 %, especialmente como se determina por extracción Soxhlet con tetrahidrofurano (THF) como disolvente, preferiblemente según ASTM-D2765.

Habitualmente, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de desprendimiento a 180° en el rango de 5 a 35 N/25 mm, especialmente en el rango de 7,5 a 30 N/25 mm, preferiblemente en el rango de 10 a 25 N/25 mm, más preferiblemente 5 a 10 N/25 mm, preferiblemente según ASTM-D3330.

También, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de bucle-pegajosidad en el rango de 5 a 50 N/25 mm, especialmente en el rango de 6 a 40 N/25 mm, preferiblemente en el rango de 7 a 40 N/25 mm, preferiblemente según ASTM-D6195.

Además, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de cizalla en el rango de 30 a 14.000 min, especialmente en el rango de 50 a 13.000 min, preferiblemente en el rango de 120 a 12.000 min, preferiblemente según ASTM-D3654.

Además, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores SAFT en el rango de 20 a 200 °C, especialmente en el rango de 30 a 185 °C, preferiblemente en el rango de 40 a 170 °C, preferiblemente según ASTM-D4498.

Según una realización particular, la composición polimérica inventiva puede tener un valor de pH neutro o ligeramente ácido. En este contexto, la composición polimérica puede tener un valor de pH en el rango de 4 a 7,5, especialmente en el rango de 5 a 7, preferiblemente en el rango de 6 a 7.

Además, según este aspecto de la presente invención, se prefiere cuando la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica es removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente en condiciones de pH neutro o básico (alcalino), particularmente en condiciones de pH en el rango de 7 a 14, más particularmente en el rango de 7,5 a 12.

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere, cuando la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica es removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas) a temperatura ambiente (20 °C) o a temperaturas elevadas, especialmente a temperaturas elevadas, preferiblemente a temperaturas en el rango de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el rango de 23 a 100 °C, incluso más preferiblemente en el rango de 25 a 90 °C.

Además, según este aspecto de la presente invención, también se prefiere, cuando la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica se elimina esencialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, después de una duración en el rango de 1 min a 4 horas, especialmente en el rango de 2 min a 3,5 horas, preferiblemente en el rango de 3 min a 3 horas.

Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica inventiva puede comprender además al menos un aditivo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en agentes de adhesividad, resinas, agentes tamponadores, agentes para ajustar el pH, tensioactivos, agentes que aumentan la viscosidad, modificadores de la reología, agentes estabilizantes frente a UV, agentes de protección contra el calor, plastificantes, ceras, estabilizantes, dispersantes, conservantes, pigmentos, aceites, colorantes, saporíferos y sus combinaciones.

Además, según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica inventiva puede comprender además al menos un agente de adhesividad, especialmente agente de adhesividad basado en resina.

Además, la composición polimérica puede caracterizarse por una o más de las características descritas anteriormente en la presente memoria.

Con respecto a detalles adicionales respecto a la composición polimérica según la presente invención, puede hacerse referencia a las descripciones anteriores del método inventivo, que también se aplican, por consiguiente, a este aspecto de la presente invención.

5

Según un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de una composición polimérica como se ha definido anteriormente en la presente memoria como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas).

10 Según este aspecto de la presente invención, se prefiere cuando el uso de la composición polimérica se caracteriza por una o más de las características descritas anteriormente en la presente memoria.

Con respecto a detalles adicionales respecto al uso inventivo de una composición polimérica según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción anterior del método inventivo y la composición polimérica inventiva, que se aplica también por consiguiente a este aspecto de la presente invención.

15 Según un cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), preferiblemente en la forma de una dispersión (emulsión o látex),

20 en donde el adhesivo comprende una composición polimérica como se ha definido anteriormente en la presente memoria y/o en donde el adhesivo se puede obtener usando una composición polimérica como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

25 Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, el adhesivo puede comprender además al menos un aditivo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en agentes de adhesividad, resinas, agentes tamponadores, agentes para ajustar el pH, tensioactivos, agentes que aumentan la viscosidad, modificadores de la reología, agentes estabilizantes frente a UV, agentes de protección contra el calor, plastificantes, ceras, estabilizantes, dispersantes, conservantes, pigmentos, aceites, colorantes, saporíferos y sus combinaciones.

Además, según una realización particular de este aspecto de la presente invención, el adhesivo puede comprender además al menos un agente de adhesividad, especialmente agente de adhesividad basado en resina.

30 Mediante la adición de componentes adicionales (es decir, aditivos o agentes de adhesividad), las propiedades del adhesivo pueden personalizarse para adaptarse a la aplicación exacta.

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el adhesivo se caracteriza por una o más de las características descritas anteriormente en la presente memoria.

35 Con respecto a detalles adicionales respecto al adhesivo según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción anterior del método inventivo, la composición polimérica inventiva y el uso inventivo de la composición polimérica, que se aplica también por consiguiente a este aspecto de la presente invención.

40 También se describe una mezcla, especialmente una mezcla apropiada para usarse como un reticulador (agente de reticulación) en particularmente reacciones de polimerización por radicales, en donde la mezcla comprende un monómero monofuncional derivado de isosorbida que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende dos sustituyentes comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono);

en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1; y/o

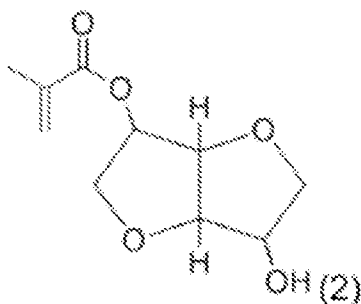
45 en donde el al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) es o comprende un grupo funcional metacrílico y/o un resto $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2)\text{-C}(\text{O})\text{-}$ y/o un resto metacrílico (radical).

50 Esta mezcla específica descrita anteriormente cuando está comprendida por o polimerizada en la composición polimérica descrita anteriormente, especialmente el copolímero descrito anteriormente de dicha composición polimérica, es particularmente apropiado proporcionar dicha composición polimérica con grupos funcionales, especialmente grupos éster y/o grupos hidroxilo, que, cuando se incorporan en la composición polimérica, dan lugar a la cualidad de removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y/o grupos funcionales promotores de la adhesión, especialmente grupos

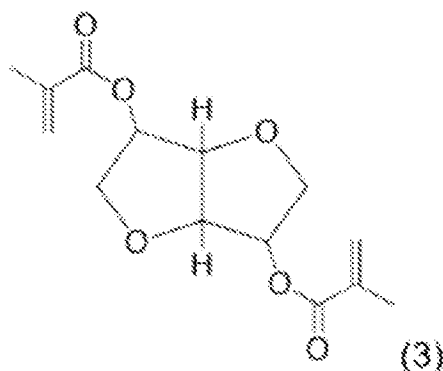
hidroxilo. Por tanto, el uso de la mezcla inventiva proporciona el copolímero y por lo tanto el adhesivo en o como se usa el copolímero con dos diferentes funciones o características.

- 5 Según una realización particular, la mezcla descrita anteriormente se puede obtener por un método como se ha definido anteriormente en la presente memoria y/o en donde la mezcla se caracteriza por cualquiera de las características como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

Se prefiere cuando la mezcla comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



- 10 Especialmente, la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente puede variar en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente puede ser aproximadamente 4 : 1.

- 15 Además, también se prefiere cuando los monómeros de la mezcla comprenden cada uno grupos metacrílicos (radicales) y/o grupos hidroxilo, que, cuando se incorporan en la composición polimérica, dan lugar a la cualidad de removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y/o grupos funcionales promotores de la adhesión, especialmente grupos hidroxilo.

Respecto a la mezcla/reticulador descrito anteriormente, en lo siguiente se describirán realizaciones típicas y representativas, pero no limitantes:

- 20 Típicamente, los monómeros de la mezcla pueden dar lugar, cuando se incorporan en composiciones poliméricas, a la cualidad de removible de dichas composiciones poliméricas en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente en condiciones de pH neutro o básico (alcalino), particularmente en condiciones de pH en el rango de 7 a 14, más particularmente en el rango de 7,5 a 12.

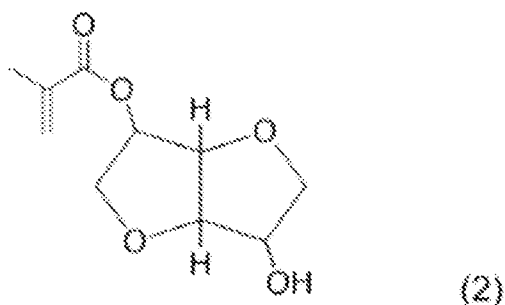
- 25 También, los monómeros de la mezcla pueden dar lugar, cuando se incorporan en composiciones poliméricas, a la cualidad de removible de dichas composiciones poliméricas en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas) a diversas condiciones de temperatura. Especialmente, los monómeros de la mezcla pueden dar lugar, cuando se incorporan en composiciones poliméricas, a la cualidad de removible de dichas composiciones poliméricas en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas) a temperatura ambiental o elevada, especialmente a
- 30 temperaturas elevadas, preferiblemente a temperaturas en el rango de 20 a 120 °C, más preferiblemente en el rango de 23 a 100 °C, incluso más preferiblemente en el rango de 25 a 90 °C.

Además, los monómeros de la mezcla pueden dar lugar, cuando se incorporan en composiciones poliméricas, a la cualidad de removible de dichas composiciones poliméricas en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en

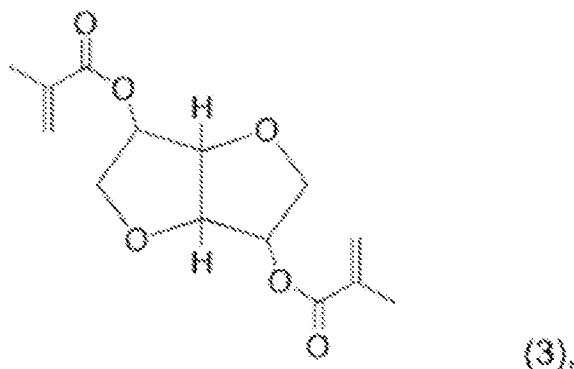
contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas) después de diversas duraciones. Habitualmente, los monómeros de la mezcla pueden dar lugar, cuando se incorporan en composiciones poliméricas, a la cualidad de removible de dichas composiciones poliméricas en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, después de una duración en el rango de 1 min a 4 horas, especialmente en el rango de 2 min a 3,5 horas, preferiblemente en el rango de 3 min a 3 horas.

Con respecto a detalles adicionales respecto a la mezcla descrita anteriormente, puede hacerse referencia a la descripción anterior del método inventivo, la composición polimérica inventiva, el uso inventivo de la composición polimérica y el adhesivo inventivo, que se aplica también por consiguiente a este aspecto de la presente invención.

Según un quinto aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1, como un reticulador (agente de reticulación) en reacciones de polimerización, particularmente reacciones de polimerización por radicales.

Según la presente invención, la mezcla como se ha definido anteriormente en la presente memoria es para usarse como un reticulador (agente de reticulación) en reacciones de polimerización, particularmente reacciones de polimerización por radicales.

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el uso de la mezcla se caracteriza por una o más de las características descritas anteriormente en la presente memoria.

Con respecto a detalles adicionales respecto al uso de una mezcla inventiva según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción anterior del método inventivo, la composición polimérica inventiva, el uso inventivo de la composición polimérica, el adhesivo inventivo y la mezcla inventiva, que se aplica también por consiguiente a este aspecto de la presente invención.

Según un sexto aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de un adhesivo como se ha definido anteriormente en la presente memoria para unir y/o adherir marcas, envases, etiquetas, tiques, rótulos, pegatinas, signo, placas o similares a objetos.

Según este aspecto de la presente invención, se prefiere cuando las marcas, envases, etiquetas, tiques, rótulos, pegatinas, signo, placas o similares unidos y/o adheridos se pueden desprender y/o son removibles y/o eliminables de los objetos, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en

condiciones neutras o básicas/alcalinas) y/o especialmente cuando están en contacto con un medio neutro o básico (alcalino).

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el uso de un adhesivo se caracteriza por una o más de las características descritas anteriormente en la presente memoria.

- 5 Con respecto a detalles adicionales respecto al uso de un adhesivo inventivo según la presente invención, puede hacerse referencia a la descripción anterior del método inventivo, la composición polimérica inventiva, el uso inventivo de la composición polimérica, el adhesivo inventivo, la mezcla inventiva descrita anteriormente en la presente memoria y el uso inventivo de la mezcla, que se aplica también por consiguiente a este aspecto de la presente invención.

- 10 Por tanto, en conjunto, la presente invención proporciona un método eficiente para producir composiciones poliméricas, especialmente composiciones para usarse como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión removibles en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas). Como se ha delineado anteriormente en la presente memoria, la presente invención, concretamente tanto el método inventivo, así como las composiciones poliméricas inventivas y los adhesivos que resultan de ellas y los diversos usos y aplicaciones de las mismas, están vinculados con una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen claramente la presente invención de las técnicas desventajosas de la técnica anterior.

Las realizaciones, modificaciones y variaciones adicionales de la presente invención pueden ser fácilmente reconocidas e implementadas por el experto en la técnica al leer la descripción, in apartarse del alcance de la presente invención.

- 20 La presente invención se ilustra, en lo siguiente, con referencia a Ejemplos, que, sin embargo, no deben restringir o limitar la presente invención de ninguna manera.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 25 En la presente memoria más adelante, la presente invención se elucidará con más detalle usando realizaciones y figuras preferidas. En conexión con la elucidación de estas realizaciones preferidas, que, sin embargo, no son de ninguna restrictivas respecto a la presente invención, también se muestran ventajas, particularidades, propiedades, aspectos y características adicionales de la presente invención.

En las figuras:

- 30 Las Fig. 1A, 1B, 1C muestran la comparación de las ^1H -RMN de una mezcla que comprende isosorbida monometacrilica y dimetacrilica (Fig. 1A), de isosorbida dimetacrilica (Fig. 1B) y de isosorbida monometacrilica (Fig. 1C), cada una sintetizada y separada según una realización particular de la invención;
- La Fig. 2A muestra la conversión instantánea y global durante la polimerización en emulsión semicontinua sembrada según una realización particular adicional de la invención;
- 35 La Fig. 2B muestra los tamaños de partícula promedio durante la polimerización en emulsión semicontinua sembrada según otra realización particular más de la invención;
- La Fig. 2C muestra la evolución de la distribución del tamaño de las partículas durante la polimerización en emulsión semicontinua sembrada según otra realización particular más de la invención;
- La Fig. 3 muestra el procedimiento esquemático de una extracción Soxhlet;
- 40 Las Fig. 4A y 4B muestran cada una la distribución de masa molecular medida por AF4/MALS/RI para diversas redes según otra realización particular de la invención;
- Las Fig. 5A y 5B muestran cada una los valores d desprendimiento, pegajosidad de bucle y SAFT de diversas redes según otra realización particular más de la invención;
- Las Fig. 6A y 6B muestran cada una los valores de pegajosidad de sonda de diversas redes y las curvas de deformación por tensión respectivas según otra realización particular más de la invención;
- 45 Las Fig. 7A y 7B muestran cada una los valores de desprendimiento a 180° de diversas redes después de la exposición al agua a diferentes temperaturas (a: 23°C , b: 65°C) según otra realización particular más de la invención.

- 50 Las Figuras 1A, 1B y 1C muestran las ^1H -RMN de la mezcla que comprende isosorbida monometacrilica y dimetacrilica (Fig. 1A), de la isosorbida dimetacrilica (Fig. 1B) y de la isosorbida monometacrilica (Fig. 1C), cada una sintetizada y separada por el método inventivo según una realización particular de la presente invención, en donde la isosorbida monometacrilica se sintetiza principalmente como el isómero *endo*, sin embargo, las pequeñas señales alrededor de

5,7 ppm y 6,3 ppm en todas las ^1H -RMN indican la formación, en pequeñas cantidades ($< 1\%$), del isómero *exo*. Globalmente, tanto la isosorbida dimetacrílica como la isosorbida monometacrílica se sintetizan con éxito y ambas están presentes en la mezcla. Además, mediante la integración de las ^1H -RMN de la mezcla (Fig. 1A) se calcula la relación molar de isosorbida monometacrílica : isosorbida dimetacrílica, que es aproximadamente 4 : 1.

- 5 La Figura 2A muestra una evolución representativa de la conversión tanto instantánea como global durante la polimerización en emulsión semicontinua sembrada. La conversión instantánea es a aproximadamente el 90 % durante la mayor parte del proceso de polimerización y se elevará a casi la conversión completa al final de la polimerización.

- 10 La Figura 2B muestra la evolución del tamaño de partícula, en donde la evolución del tamaño de partícula experimental sigue de cerca la evolución teórica diana, lo que indica que no se producen ni nucleación secundaria ni coagulación en una cantidad significativa. Esto también se confirma por la evolución de la distribución del tamaño de partícula medida a lo largo de la reacción y se muestra en la Figura 2C, en donde se muestran los cromatogramas de CHDF respectivos, confirmando que no se producen ni nucleación secundaria ni coagulación.

- 15 La Fig. 3 muestra esquemáticamente el procedimiento de una extracción Soxhlet: En la primera etapa, el filtro seco se pesa seguido de la segunda etapa en donde se ponen en el filtro 10 a 15 gotas del látex que se va a analizar. Después de secar el látex (polímero seco), en una tercera etapa, el filtro respectivo que contiene el látex seco se pesa. Seguido de la cuarta etapa, en donde el filtro que contiene el látex seco se pone en el aparato Soxhlet. Después de 24 h de reflujo, el filtro se seca toda la noche y entonces, en la última etapa, se pesa de nuevo. Posteriormente, puede calcularse la hinchazón y el contenido de gel del látex.

- 20 Las Fig. 4A y 4B representan una realización particular de la presente invención, en donde el copolímero producido según el método definido anteriormente en la presente memoria y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, y muestran cada una la distribución de masa molecular para diversas redes inventivas. La distribución multimodal de masa molecular se mide por AF4/MALS/RI. La Figura 4A muestra las distribuciones de masa molecular de las formulaciones A, D, E, F con las composiciones respectivas mostradas en la posterior Tabla 1 y la Figura 4B muestra las distribuciones de masa molecular de las formulaciones B, G, H, I con las composiciones respectivas mostradas en la posterior Tabla 1. Las distribuciones bimodales de masa molecular se observan con un modo de masas moleculares bajas entre 10^5 g/mol y 10^6 g/mol y el otro modo de masas moleculares altas en el rango de 10^9 g/mol. Las distribuciones de masa molecular que contienen mezcla ISOMA (es decir, D, E, G, H) presentan un desplazamiento a masas moleculares más altas en el modo de masa molecular alta que se debe a la capacidad de reticulación de la isosorbida dimetacrílica presente en la mezcla ISOMA. Sin vinculación a ninguna teoría, el modo de masa molecular alta representa la parte reticulada de la composición polimérica (que contiene isosorbida dimetacrílica).

- 35 Las Figuras 5A y 5B muestran, cada una, valores de desprendimiento a 180° , pegajosidad de bucle y SAFT de diversas redes según otra realización particular más de la invención. La Figura 5A muestra valores de desprendimiento a 180° , pegajosidad de bucle y SAFT de las formulaciones A, D, E y F, mientras que la Figura 5B muestra valores de desprendimiento a 180° , pegajosidad de bucle y SAFT de las formulaciones B, G, H e I. La presencia de la mezcla ISOMA en la formulación D solo reduce ligeramente y no significativamente la fuerza de desprendimiento si se compara con la formulación A, sin embargo, sin afectar la pegajosidad y el trabajo de adhesión. Esta red de polímero reticulado da lugar a una mayor temperatura de mantenimiento (SAFT), pero a menor resistencia a cizalla (la última, sin vinculación a ninguna teoría, posiblemente como consecuencia de las conexiones reducidas entre los ovillos de polímero). La disminución del contenido en gel (véase la Tabla 2) en la formulación E si se compara con la formulación A aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, mejorando tanto la fuerza de desprendimiento como la pegajosidad de bucle y además afectando a la resistencia a cizalla y SAFT debido al comportamiento más semejante a un líquido de la red de polímero. La disminución adicional del contenido en gel por el uso de ISOMA mono en la formulación F da lugar a un aumento de la adhesión instantánea, así como al trabajo de adhesión. Sin embargo, debido a la reducción de la cohesividad y, por tanto, del comportamiento semejante a un sólido, tanto la fuerza de desprendimiento como la resistencia a cizalla disminuyen. Es destacable que la posibilidad de la cualidad de removible/desunión del adhesivo, que se desea para la mayor parte de las aplicaciones, se observa para todas las formulaciones. La presencia de la mezcla ISOMA en la formulación G también reduce, sin embargo, solo ligeramente y no significativamente, la fuerza de desprendimiento su se compara con la formulación B, pero aumenta ligeramente la pegajosidad de bucle y el trabajo de adhesión. En la formulación H, la fuerza de desprendimiento aumenta a 8,8 N/25mm si se compara con la formulación B, sin vinculación a ninguna teoría, como consecuencia del equilibrio entre el movimiento de las cadenas y la cohesión entre ellas, manteniendo buenos valores tanto para la pegajosidad de bucle como para el trabajo de adhesión. El uso de solo isosorbida monometacrílica (ISOMA mono) en la formulación I da lugar a un aumento agudo de la pegajosidad, así como en el trabajo de adhesión, alcanzando un valor de 282 J/m², sin dejar ningún adhesivo residual en la superficie del sustrato después de la eliminación /desunión. La fuerza de desprendimiento también aumenta dando lugar a un valor de fuerza cercano a 10 N/25mm, lo que significa que la cohesividad entre los ovillos de polímero es todavía suficiente durante el proceso de desunión o eliminación, alcanzando una temperatura de mantenimiento similar (SAFT), pero afectando a la resistencia a cizalla.

- 60 Las Figuras 6A y 6B muestran, cada una, valores de pegajosidad a sonda de diversas redes y las curvas de deformación por tensión respectivas según otra realización particular más de la invención. En las Figuras 6A y 6B, se representan las curvas de pegajosidad a sonda de las formulaciones A, D, E, F (Figura 6A) y de las formulaciones B,

G, H, I (Figura 6B). La incorporación de la mezcla ISOMA proporciona fibrillas de adhesivo más fuertes, pero también más flexibles. A este respecto, la presencia de una red reticulada covalente junto con cadenas moleculares tanto largas como cortas aumenta el comportamiento semejante a un sólido, pero también garantiza el movimiento de las cadenas de polímero, rindiendo fibras tanto rígidas como flexibles. Como consecuencia, se observa en la formulación D un pico de tensión más amplio a valores de deformación más bajos, seguido de un plató de fibrilación más largo a mayor tensión. Hay una reducción de la tasa a la que las grietas, formadas por el proceso de cavitación, se propagan a la interfaz rindiendo una mayor elongación de las fibrillas formadas. La formulación E muestra una elongación en la rotura incluso más larga con una ligera reducción de la altura del plató de fibrilación, debido al comportamiento más viscoso. El uso de ISOMA mono en la formulación F da lugar a una forma diferente de la curva de pegajosidad a sonda. El plató de tensión sugiere que después de la disipación de energía, las fibras se refuerzan mostrando un ligero hombro que se rompe a alrededor del 420 % de deformación. Este comportamiento inesperado (que, sin embargo, se desea en los PSA) podría atribuirse sin vinculación a ninguna teoría, a la contribución interfacial de enlaces supramoleculares entre las cadenas de polímero, concretamente, los movimientos dentro de las paredes de las cavidades. Además, la estructura polimérica menos restringida podría proporcionar un mayor movimiento promoviendo los enlaces de hidrógeno y, por tanto, el alineamiento de las cadenas de polímero. Las fibras de adhesivo con una mayor elongación en la rotura son capaces de soportar una mayor tensión en comparación con la formulación B. Como se esperaba, la Tg comparativamente más baja (véase la posterior Tabla 2) de las formulaciones B, G, H, I no da lugar a platós de fibrilación tan altos como los de las formulaciones A, D, E, F. Además, el componente viscoso aumenta significativamente cuando se usa 1 % en peso de ISOMA mono (formulación I), ya que el contenido en gel disminuye hasta el 32 % (véase la posterior Tabla 2) dando lugar a fibrillas mucho más flexibles que se rompen a una deformación del 1.500 %. La cohesividad reducida de la red polimérica no permite el alineamiento de las cadenas de polímero y, por tanto, evita la interacción a través de enlaces de hidrógeno, lo que da lugar a una reducción progresiva de la tensión soportada por las fibras a lo largo de la deformación.

Las Figuras 7A y 7B muestran, cada una, los valores de desprendimiento a 180° de diversas redes después de la exposición al agua a diferentes temperaturas (a: 23 °C, b: 65 °C) según otra realización particular más de la invención, que se determinan midiendo la fuerza de desprendimiento de cintas adheridas a sustratos de vidrio y se muestran en las Figuras 7A y 7B. La incorporación de solo el 1 % en peso de la mezcla ISOMA (formulaciones D, E, G y H) promueve el despegado completo después de 40 min sin residuos perceptibles en la superficie del vidrio. Por otra parte, el uso de ISOMA mono en la formulación F aumenta la fuerza de desprendimiento en la superficie del vidrio antes del tratamiento con agua y promueve el despegado posterior, además, incluso alcanzando la eliminación completa en casi 30 min. En general, la calidad de removible aumenta si la inmersión en agua se hace a 65 °C.

EJEMPLOS

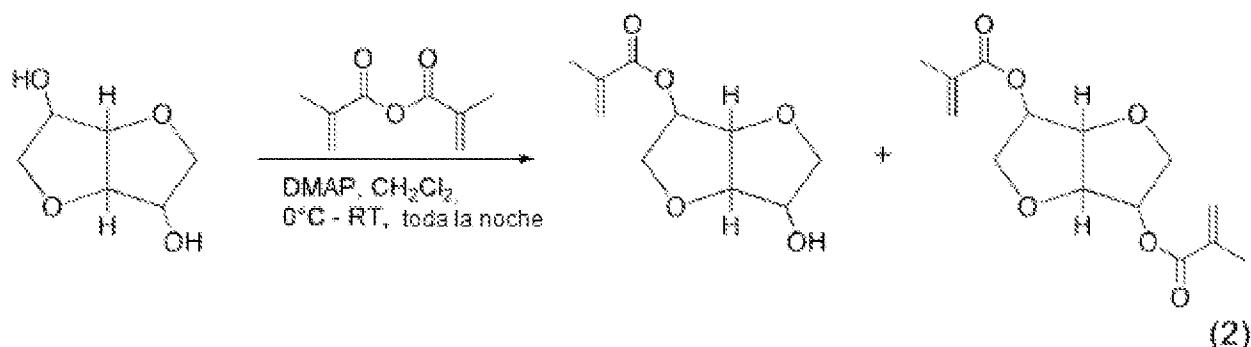
Abreviaturas de los materiales usados

- DMAP: 4-dimetil aminopiridina
- DCM: diclorometano
- OA: 2-octilacrilato
- MAA: ácido metacrílico
- IBOMA: isobornilmetacrilato
- PIPEMA: piperonilmetacrilato
- Mezcla ISOMA: mezcla de isosorbida monometacrílica y dimetacrílica
- ISOMA mono: isosorbida monometacrílica
- KPS: persulfato de potasio
- Dowfax® 2A1: tensioactivo aniónico, disulfonato de dodecildifenilóxido (materia activa al 45 % en peso, Dow Chemicals®)
- EHTG: agente de transferencia de cadena, 2-etilhexiltioglicolato
- BuSH: agente de transferencia de cadena, 1-butanotiol
- partes en peso: partes en peso

Síntesis de la mezcla

La síntesis - según una realización preferida de la presente invención - de la mezcla que comprende un monómero monofuncional y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende al menos un sustituyente que

comprende un enlace etilénicamente insaturado (enlace doble carbono-carbono) se ilustra por el siguiente esquema (2):

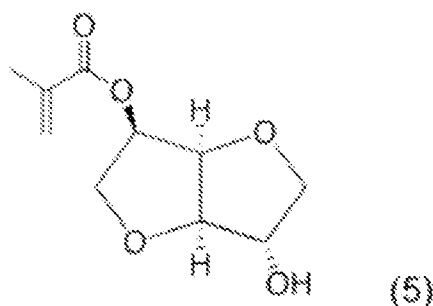


5 La mezcla se sintetiza por esterificación usando 4-dimetil aminopiridina (DMAP) como catalizador en diclorometano (DCM o CH_2Cl_2) bajo una atmósfera de nitrógeno.

La reacción se lleva a cabo en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador magnético y embudo de separación. Se emplean isosorbida y anhídrido metacrílico en una relación estequiométrica (isosorbida / anhídrido metacrílico) entre 1,8 / 1 y 1,3 / 1. Se disuelve parcialmente entre el 1 % y 4%, preferiblemente entre el 1,5 % y 2,5 %, dependiendo de la relación estequiométrica, de isosorbida y 4-dimetil aminopiridina en 250 mL de diclorometano agitando a temperatura ambiente durante 10 a 40 min (preferiblemente durante 20 a 30 min) a una velocidad de 500 rpm. Después, la solución de reacción se enfría hasta 0 °C y se añade gota a gota anhídrido metacrílico durante un tiempo entre 30 y 90 min (preferiblemente entre 50 y 70 min). Posteriormente, la solución de reacción se agita toda la noche. La solución amarillenta resultante se inactiva con solución de NaHCO_3 (1 M, 100 mL) y después se extrae con solución de NaHCO_3 (1 M, 2 x 50 mL), agua destilada (3 x 50 mL) y se lava con solución concentrada de NaCl (3 x 50 mL). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre MgSO_4 , se filtran y se evaporan bajo presión reducida rindiendo un aceite amarillento (rendimiento: 56 %), que es la mezcla de isosorbida monometacrílica e isosorbida dimetacrílica (mezcla ISOMA) en una relación molar de isosorbida monometacrílica: isosorbida dimetacrílica de entre 9 : 1 y 7 : 3, más preferiblemente de 8 : 2.

Si se desea, la mezcla puede separarse por cromatografía en columna (SiO_2) usando, p. ej., una mezcla de hexano y acetato de etilo (6 : 4) como eluyente para obtener la isosorbida monometacrílica y la isosorbida dimetacrílica como fracciones individuales. La purificación permite en primer lugar separar la isosorbida dimetacrílica y luego la isosorbida monometacrílica (ISOMA mono), que es un aceite incoloro y se obtiene con un rendimiento final del 35 %.

En las Figuras 1A, 1B y 1C se muestran las ^1H -RMN de la mezcla (1A), la isosorbida dimetacrílica (1B) y la isosorbida monometacrílica (1C), en donde la isosorbida monometacrílica se sintetiza principalmente como el isómero *endo*; sin vinculación a ninguna teoría, debido probablemente al uso de 4-dimetil aminopiridina como catalizador lo que promueve la electrofilicidad del grupo carbonilo del anhídrido y, por tanto, la esterificación del alcohol *endo*. El isómero *endo* de la isosorbida monometacrílica se representa por la siguiente fórmula (5):



Se detectan señales pequeñas alrededor de 5,7 ppm y 6,3 ppm en todas las ^1H -RMN, correspondientes a la formación, en una pequeña cantidad, del isómero *exo* que también se forma, sin embargo, en una proporción muy baja (< 1 %).

Síntesis de adhesivos sensibles a la presión inventivos

Los PSA (adhesivos sensibles a la presión) se sintetizan en un proceso de polimerización en emulsión semicontinua sembrada de dos etapas.

En primer lugar, una semilla con un contenido de sólidos del 20 % en peso se prepara en una polimerización en emulsión discontinua a una temperatura de 80 °C bajo una atmósfera de nitrógeno y se agita a 1.000 rpm. Después,

se cargan Dowfax® 2A1, agua y solución de hidróxido de amonio en un reactor de vidrio de 1-L. Se añade el iniciador KPS y se alimenta una preemulsión que contiene los monómeros 2-octilacrilato (OA), ácido metacrílico (MAA) y bien isobornilmetacrilato (IBOMA) o piperonilmetacrilato (PIPEMA), Dowfax® 2A1 y agua con una velocidad de flujo de 1,59 g/min durante 180 min en el reactor. La temperatura de 80 °C se mantiene durante otros 60 min después de terminar la alimentación.

En una segunda etapa, se preparan redes acrílicas con un contenido de sólidos del 50 % en peso en polimerización en emulsión semicontinua sembrada a una temperatura de 75 °C y bajo una atmósfera de nitrógeno. La semilla y el agua se cargan en un reactor de vidrio de 1-L, después, se añaden 0,25 % en wbm del iniciador KPS y se alimenta una preemulsión que contiene el resto de los monómeros OA, MAA y bien IBOMA o PIPEMA, la mezcla sintetizada previamente de isosorbida monometacrílica y isosorbida dimetacrílica (mezcla ISOMA), 2-etilhexiltioglicolato (EHTG) y opcionalmente 1-butanotiol (BuSH), Dowfax® 2A1 y agua a una velocidad de flujo de 1,35 g/min durante 270 min. Posteriormente, después de terminar la alimentación, la temperatura se eleva y luego se mantiene a 80 °C durante 60 min.

Dependiendo del método de análisis, son necesarias películas de adhesivo. Estas películas de adhesivo se preparan fundiendo el látex en una lámina (29 µm de grosor) de tereftalato de polietileno (PET) tratado con llama usando un aplicador de película de acero inoxidable con un hueco para producir películas con un grosor de aproximadamente 15 µm y 100 µm, respectivamente, en donde las películas se secan a 23 °C y 50 % de humedad durante 6 h. Las películas con un grosor de 100 µm se usan para los posteriores ensayos de pegajosidad a sonda, mientras que para todos los ensayos restantes (p. ej., pegajosidad, desprendimiento, cizalla, SAFT etc.) se usan películas con un grosor de 15 µm.

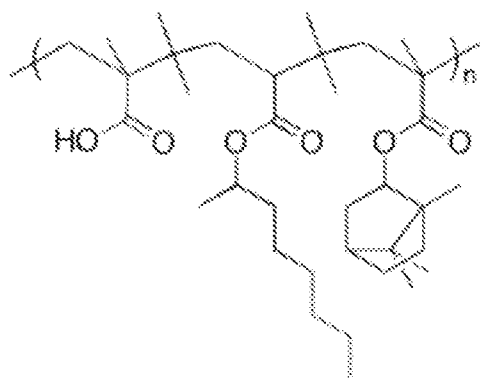
Se sintetizan adhesivos sensibles a la presión con las siguientes composiciones:

Tabla 1: Adhesivos sensibles a la presión inventivos y comparativos sintetizados, en donde las cantidades se proporcionan en partes en peso (: ejemplos inventivos)

PSA	OA	IBOMA	PIPEMA	MAA	Mezcla ISOMA	ISOMA mono	EHTG (CTA)	BuSH (CTA)
A	84	15	-	1	-	-	0,025	
B	84	-	15	1	-	-	0,025	0,025
D*	84	14	-	1	1	-	0,025	
E*	84	14	-	1	1	-	0,05	
F	84	14	-	1	-	1	0,05	
G*	84	-	14	1	1	-	0,025	0,025
H*	84	-	14	1	1	-	0,075	0,075
I	84	-	14	1	-	1	0,075	0,075

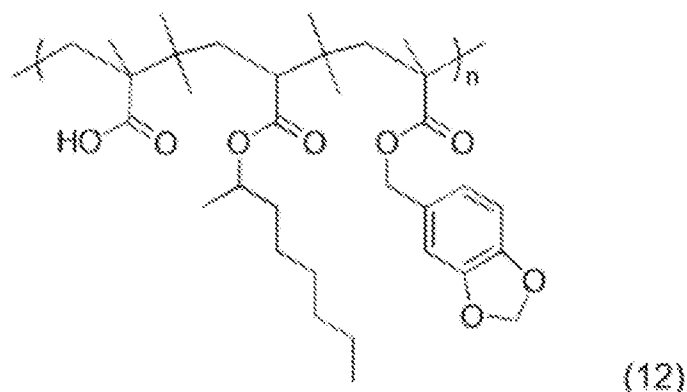
En lo siguiente, los copolímeros de los PSA sintetizados se ilustran como copolímeros sin mostrar ninguna característica estereoisométrica:

La Fórmula 11 ilustra un copolímero de formulación A, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente):

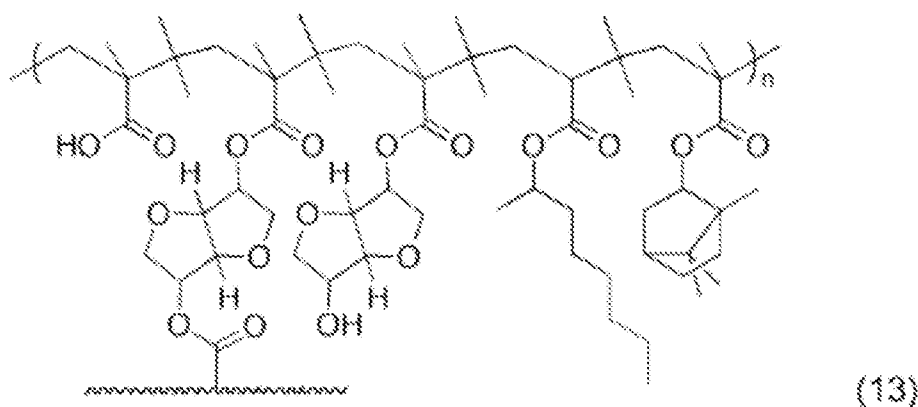


(11)

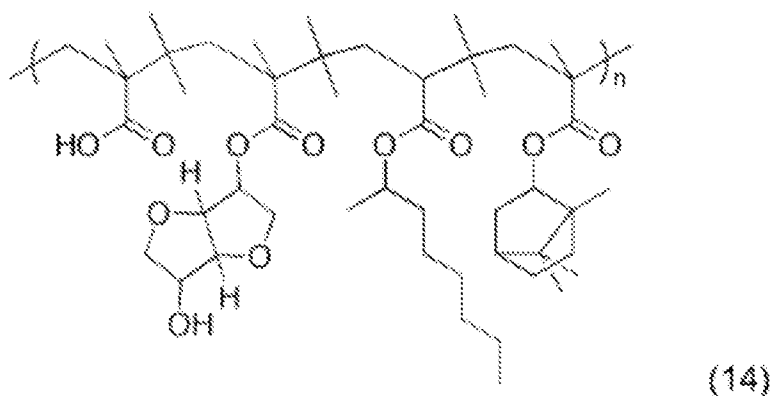
La Fórmula 12 ilustra un copolímero de formulación B, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente):



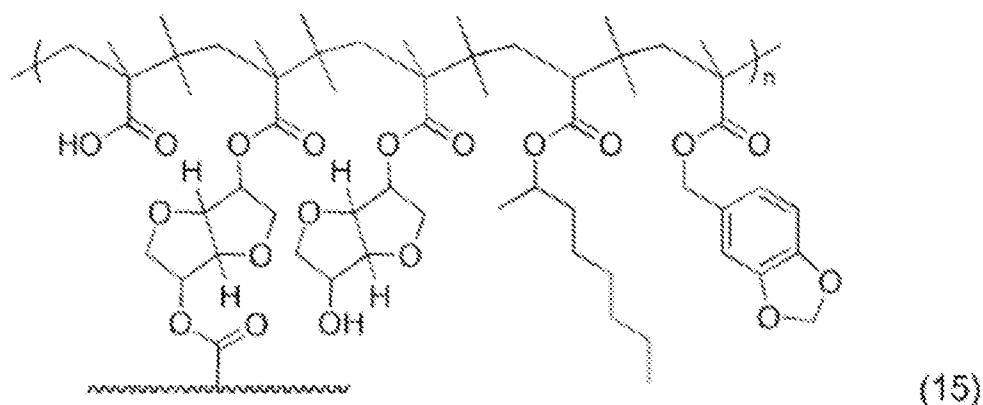
5 La Fórmula 13 ilustra un copolímero de formulación D y E, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente) y en donde la línea sinuosa indica una cadena de polímero adicional de la misma estructura conectadas y/o unidas entre sí mediante el reticulador mostrado en la siguiente fórmula:



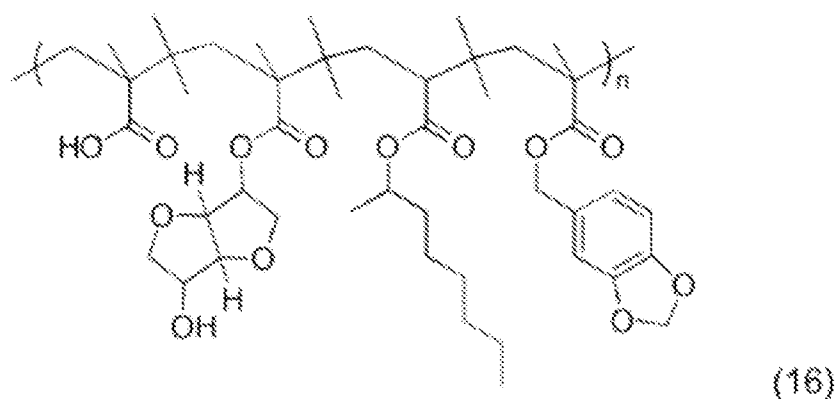
10 La Fórmula 14 ilustra un copolímero de formulación F, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente):



15 La Fórmula 15 ilustra un copolímero de formulación G y H, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente) y en donde la línea sinuosa indica una cadena de polímero adicional de la misma estructura conectadas y/o unidas entre sí mediante el reticulador mostrado en la siguiente fórmula:



La Fórmula 16 ilustra un copolímero de formulación I, en donde la variable "n" indica el número de unidades de repetición (número que depende, por supuesto, de la masa molecular mencionada anteriormente):



5 Resultados y discusión

En todas las polimerizaciones, se obtienen redes estables sin coágulo usando concentraciones de tensioactivo relativamente bajas.

Cinética y evolución de las partículas

- Debido a las condiciones de alimentación desprovistas de monómero usadas (es decir, introducción gradual de los monómeros), en todas las reacciones la conversión instantánea es mayor del 90 % durante la polimerización y, por tanto, la composición de copolímero instantánea está muy cerca de la composición de alimentación dando lugar a copolímeros homogéneos. La conversión completa se alcanza después de un proceso de post-polimerización de 1 h.

- La Figura 2A muestra una evolución representativa de la conversión tanto instantánea como global y la Figura 2B muestra la evolución del tamaño de las partículas. La conversión instantánea es a aproximadamente el 90 % durante la mayor parte del proceso de polimerización y se elevará hasta casi la conversión completa al final de la polimerización. La evolución del tamaño de las partículas experimental sigue la evolución teórica diana muy de cerca, lo que indica que no se produce ni nucleación secundaria ni coagulación en una cantidad significativa. Esto se confirma por la evolución de la distribución del tamaño de las partículas medida a lo largo de la reacción. La Figura 2C presenta los cromatogramas de CHDF respectivos, que confirman que no se produce ni nucleación secundaria ni coagulación.

Temperatura de transición vítrea (Tg)

Una de las propiedades más importantes cuando se caracterizan PSA es la Tg (temperatura de transición vítrea), que se determina por calorimetría de barrido diferencial (DSC). Como se muestra en la Tabla 2, todas las redes sintetizadas presentan Tg similares y apropiadas para el uso como PSA, concretamente entre -38 °C y -26 °C.

Propiedades de reticulación

- Para determinar el contenido en gel (GC S), se llevan a cabo extracciones Soxhlet de las redes secadas como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. La extracción Soxhlet describe el proceso de la extracción continua de componentes solubles de sólidos. Se usa THF (tetrahidrofurano) como disolvente para la determinación del contenido

en gel para poliacrilatos a base de agua. La parte soluble en THF del poliacrilato (el denominado "sol") se extrae de la parte insoluble en THF (el denominado "gel").

La reticulación en los poliacrilatos da lugar a la formación de una red. Estas redes, al sobrepasar un cierto tamaño, ya no son solubles en THF, mientras que la parte lineal del poliacrilato (es decir, la parte no reticulada) puede disolverse en THF.

Para medir el contenido en gel, se usan almohadillas cuadradas de fibra de vidrio (CEM) respaldo. Se ponen unas pocas gotitas de látex en el filtro (peso del filtro = W_1) y se secan en vacío toda la noche a temperatura ambiente. El filtro junto con el polímero seco se pesa (W_2) y después, se lleva a cabo una extracción continua con THF bajo reflujo en el Soxhlet durante 24 horas. El peso de la muestra seca se toma (W_3) después de que se haya completado la extracción. Una visión global esquemática del proceso se ilustra en la Figura 4A. El contenido en gel se calcula como la relación entre el peso de la fracción de polímero insoluble y el de la muestra inicial, como se muestra por la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido en gel [\%]} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100$$

El contenido en gel determinado de las diferentes redes se enumera en la Tabla 2.

Además, se realizan mediciones de hinchamiento para obtener datos adicionales respecto a la densidad de la reticulación. El hinchamiento es inversamente proporcional a la densidad de la reticulación. Para medir el grado de hinchamiento, se llevan a cabo extracciones Soxhlet de las redes secas como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3. Como respaldo, se usan almohadillas cuadradas de fibra de vidrio (CEM). Se ponen unas pocas gotitas de látex en el filtro (peso del filtro = W_1) y se secan durante 18 h a 60 °C. Se lleva a cabo una extracción Soxhlet continua con tetrahidrofurano (THF) bajo reflujo posteriormente durante 24 h. Se toma el peso del filtro húmedo junto con el de la muestra hinchada (W_2). Posteriormente, el filtro y la muestra se secan durante 18 h a 60 °C y se pesan (W_3) posteriormente. Se realizan tres mediciones para cada muestra, se reporta el valor promedio del hinchamiento. El valor promedio del hinchamiento se calcula como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{Hinchamiento} = \frac{W_2 - (k + 1) \cdot W_1}{W_3 - W_1}$$

La variable k representa la cantidad de THF [g] absorbido por gramo de fibra de vidrio (filtro). Para medir el valor k, cuatro de los filtros de fibra de vidrio sin látex ($W_{f,1}$) se mantienen durante 24 h bajo condiciones de reflujo usando THF en el aparato Soxhlet y después, se pesan inmediatamente en su estado húmedo ($W_{f,2}$). La cantidad de THF absorbido por gramo de filtro de fibra de vidrio se calcula como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k = \frac{W_{f,2} - W_{f,1}}{W_{f,1}}$$

El promedio de los valores calculados de las cuatro muestras medidas se considera para k (aquí: $k = 4,039$).

Los valores de hinchamiento medidos de las diferentes redes se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2: Tg, contenido en gel medidos por Soxhlet (GC S), Hinchamiento medido por Soxhlet para redes de PSA con diferentes composiciones según la Tabla 1

PSA	Tg [°C]	GC S [%]	Hinchamiento
A	-26	59 ± 0,4	80
B	-38	53 ± 2	89
D*	-27	65 ± 0,5	44
E*	-27	55 ± 1	97
F	-29	50 ± 1	55
G*	-36	58 ± 0,1	91

H*	-36	50 ± 1	89
I	-36	32 ± 0,5	241

Las muestras se caracterizaron adicionalmente por AF4/MALS/RI para obtener información acerca de la distribución de la masa molecular completa. Las distribuciones de masa molecular determinadas se muestran en las Figuras 4A (distribuciones de masa molecular de las formulaciones A, D, E, F con las composiciones respectivas mostradas en la Tabla 1) y 4B (distribuciones de masa molecular de las formulaciones B, G, H, I con las composiciones respectivas mostradas en la Tabla 1). Las distribuciones bimodales de masa molecular se observan (como se muestra en las Figuras 4A y 4B) con un modo de masas moleculares bajas entre 10^5 g/mol y 10^6 g/mol y el otro modo de masas moleculares altas en el rango de 10^9 g/mol. Las distribuciones de masa molecular que contienen mezcla ISOMA (es decir, D, E, G, H) presentan un desplazamiento a masas moleculares más altas en el modo de masas moleculares altas que se debe a la capacidad de reticulación de la isosorbida dimetacrílica presente en la mezcla ISOMA.

Sin vinculación a ninguna teoría, el modo de masa molecular alta representa la parte reticulada de la composición polimérica (que contiene isosorbida dimetacrílica).

Propiedades adhesivas

Las propiedades adhesivas de las redes se caracterizaron usando diferentes métodos. Los ensayos de desprendimiento, pegajosidad en bucle y pegajosidad en sonda se realizaron a 23 ± 2 °C y 50 ± 5 % de humedad. Para todos los ensayos, se reportan en lo siguiente valores promedio de cuatro mediciones repetidas.

Los ensayos de desprendimiento a 180° se realizan en un panel de acero inoxidable. Los especímenes de cinta PSA con una anchura de 25 mm se aplican al panel con el adhesivo en contacto con el panel y se presionan cuatro veces con un rodillo recubierto de goma de 2 kg. Las cintas aplicadas se dejan permanecer durante 10 min y después se desprenden a una velocidad de cabeza transversal de 5 mm/seg. El valor promedio de la fuerza de desprendimiento de obtiene para el desprendimiento de 6 cm de los especímenes de cinta.

Los ensayos de pegajosidad en bucle se realizan en una placa de acero inoxidable con una anchura de 25 mm. Se unen especímenes de cinta de PSA de 10 cm de largo con una anchura de 25 mm en un bucle a la agarradera superior del equipo. El bucle se mueve hacia abajo a una velocidad de 0,1 mm/seg hasta que se pone en contacto completo con la placa de acero inoxidable (25 mm x 25 mm). Se deja en contacto con la placa de acero inoxidable durante 0,1 seg antes de moverlo hacia arriba a una velocidad de 0,055 mm/seg. Se mide la fuerza requerida para desprender el bucle. El trabajo de adhesión (WA) relativo se calcula mediante la integración de las curvas de pegajosidad en el bucle.

Los ensayos de cizalla se realizan en paneles de acero inoxidable usando el equipo Cizalla/SAFT (Cheminstruments, modelo SS-FIT-8). Los especímenes de cinta de PSA se aplican al panel con un área de contacto de 25 mm x 25 mm y se presionan cuatro veces con un rodillo recubierto de goma de 2 kg. Las cintas aplicadas se dejan permanecer durante 10 min, los extremos libres de las cintas se unen a una masa de 1.000 g. El panel de ensayo (con las cintas aplicadas) se mantiene por el soporte de ensayo a un ángulo de aproximadamente 1° en relación con la vertical. Se registra el tiempo hasta el fallo, es decir, el tiempo desde la unión de la masa hasta la separación completa de la cinta del panel de ensayo. El ensayo se realiza a una temperatura de 23 °C. Los ensayos SAFT se preparan de forma similar que los ensayos de cizalla, sin embargo, una vez se ponen los pesos, la temperatura se aumenta de 23 °C a 200 °C a una velocidad de 1 °C/min y se registra la temperatura del fallo.

Las mediciones de desprendimiento a 180°, pegajosidad en bucle, cizalla y SAFT se llevan a cabo para probar la idoneidad de las redes sintetizadas como PSA. Los resultados de estas mediciones se presentan en la Tabla 3 y los resultados de las mediciones de desprendimiento, pegajosidad en bucle y SAFT también se muestran en las Figuras 5A y 5B.

Tabla 3: Valores promedio de desprendimiento, pegajosidad en bucle, trabajo de adhesión (WA), cizalla y SAFT

PSA	Desprendimiento [N/25mm]	Pegajosidad en bucle [N/25mm]	WA [J/m ²]	Cizalla [min]	SAFT [°C]
A	6,7 ± 0,7	10 ± 0,1	139 ± 14	8.640	133 ± 1
B	7,9 ± 0,7	13,5 ± 2,0	197 ± 32	90 ± 10	64 ± 5
D*	5,5 ± 0,4	7,2 ± 0,2	128 ± 10	1.530 ± 60	157 ± 5
E*	8,9 ± 0,5	8,3 ± 0,3	144 ± 10	1.110 ± 60	130 ± 5
F	7,2 ± 0,6	9,4 ± 0,5	176 ± 20	510 ± 3	120 ± 2

G*	6 ± 0,8	11,8 ± 1,4	222 ± 23	75 ± 15	88 ± 1
H*	8,8 ± 0,2	10,9 ± 1,3	202 ± 24	150 ± 30	52 ± 1
I	9,6 ± 1	15,4 ± 2	282 ± 29	35 ± 5	48 ± 1

La presencia de la mezcla ISOMA en la formulación D solo reduce ligeramente y no significativamente reduce la fuerza de desprendimiento si se compara con la formulación A, sin embargo, sin afectar la pegajosidad ni el trabajo de adhesión. Esta red de polímero reticulado da lugar a una mayor temperatura de mantenimiento (SAFT), pero menor resistencia a la cizalla (la última, sin vinculación a ninguna teoría, posiblemente como consecuencia de las conexiones reducidas entre los ovillos de polímero). La disminución del contenido en gel (véase la Tabla 2) en la formulación E si se compara con la formulación A aumenta la movilidad de las cadenas de polímero, mejorando tanto la fuerza de desprendimiento como la pegajosidad en bucle y además afectando la resistencia a la cizalla y SAFT, debido al mayor comportamiento semejante a líquido de la red de polímero. La disminución adicional del contenido en gel por el uso de ISOMA mono en la formulación F da lugar a un aumento de la adhesión instantánea, así como del trabajo de adhesión. Sin embargo, debido a la reducción de la cohesividad y, por tanto, del comportamiento semejante a un sólido, tanto la fuerza de desprendimiento como la resistencia a cizalla disminuyen. Es destacable que la posibilidad de la cualidad de removible/desunión del adhesivo, que se desea para la mayor parte de las aplicaciones, se observe para todas las formulaciones.

La presencia de la mezcla ISOMA en la formulación G también reduce, sin embargo, solo ligeramente y no significativamente, la fuerza de desprendimiento si se compara con la formulación B, pero aumenta ligeramente la pegajosidad en bucle y el trabajo de adhesión. En la formulación H, la fuerza de desprendimiento aumenta hasta 8,8 N/25mm si se compara con la formulación B, sin vinculación a ninguna teoría, como consecuencia del equilibrio entre el movimiento de las cadenas y la cohesión entre ellas, manteniendo buenos valores tanto de pegajosidad en bucle como de trabajo de adhesión. El uso de solo isosorbida monometacrilica (ISOMA mono) en la formulación I da lugar a un aumento agudo en la pegajosidad, así como en el trabajo de adhesión, alcanzando un valor de 282 J/m², sin dejar ningún residuo residual en la superficie del sustrato después de la eliminación/desunión. La fuerza de desprendimiento también aumenta, dando lugar a un valor de fuerza cercano a 10 N/25mm, lo que significa que la cohesividad entre los ovillos de polímero es todavía suficiente durante el proceso de desunión o eliminación, alcanzando una temperatura de mantenimiento (SAFT) similar, pero afectando la resistencia a cizalla.

En las Figuras 6A y 6B se representan las curvas de pegajosidad a sonda de las formulaciones A, D, E, F (Figura 6A) y de las formulaciones B, G, H, I (Figura 6B). La incorporación de la mezcla ISOMA proporciona fibrillas de adhesivo más fuertes, pero también más flexibles. A este respecto, la presencia de una red reticulada covalente junto con cadenas moleculares más largas y más cortas aumenta el comportamiento semejante a un sólido, pero también garantiza el movimiento de las cadenas de polímero, rindiendo fibras rígidas y flexibles. Como consecuencia, se observa en la formulación D un pico de tensión más amplio a valores de deformación más bajos, seguido de un plató de fibrilación más largo a mayor tensión. Hay una reducción de la tasa a la que las grietas, formadas por el proceso de cavitación, se propagan a la interfaz rindiendo una mayor elongación de las fibrillas formadas. La formulación E muestra una elongación en la rotura incluso más larga con una ligera reducción de la altura del plató de fibrilación, debido al comportamiento más viscoso. El uso de ISOMA mono en la formulación F da lugar a una forma diferente de la curva de pegajosidad a sonda. El plató de tensión sugiere que después de la disipación de energía, las fibras se refuerzan mostrando un ligero hombro que se rompe a alrededor del 420 % de deformación. Este comportamiento inesperado (que, sin embargo, se desea en los PSA) podría atribuirse sin vinculación a ninguna teoría, a la contribución interfacial de enlaces supramoleculares entre las cadenas de polímero, concretamente, los movimientos dentro de las paredes de las cavidades. Además, la estructura polimérica menos restringida podría proporcionar un mayor movimiento promoviendo los enlaces de hidrógeno y, por tanto, el alineamiento de las cadenas de polímero.

Las fibras adhesivas con mayor elongación en la rotura son capaces de soportar una mayor tensión en comparación con la formulación B. Como se esperaba, la Tg comparativamente más baja (véase la posterior Tabla 2) de las formulaciones B, G, H, I no da lugar a platós de fibrilación tan altos como los de las formulaciones A, D, E, F. Además, el componente viscoso aumenta significativamente cuando se usa 1 % en peso de ISOMA mono (formulación I), ya que el contenido en gel disminuye hasta el 32 % (véase la posterior Tabla 2) dando lugar a fibrillas mucho más flexibles que se rompen a una deformación del 1.500 %. La cohesividad reducida de la red polimérica no permite el alineamiento de las cadenas de polímero y, por tanto, evita la interacción a través de enlaces de hidrógeno, lo que da lugar a una reducción progresiva de la tensión soportada por las fibras a lo largo de la deformación.

Estudio de cualidad de removible

Para el estudio de cualidad de removible, las películas se sumergieron en agua con una temperatura de 23 °C o 65 °C. Los ensayos de desprendimiento a 180° se llevan a cabo usando sustratos de vidrio. Las cintas adhesivas se unen al sustrato y se sumergen en agua (bien a 23 °C o 65 °C). Para todos los ensayos, en lo siguiente se reportan valores promedio de cuatro mediciones repetidas antes y después de sumergir en agua. En las Figuras 7A y 7B, se muestran los valores de desprendimiento a 180° de las formulaciones A, D, E, F (Figura 7A) y de las formulaciones B, G, H, I

(Figura 7B) después de sumergirlas en agua, en donde en el gráfico a) los sustratos se sumergen en agua a 23 °C y en el gráfico b) los sustratos se sumergen en agua a 65 °C.

La cualidad de removible de las cintas adhesivas después de la exposición al agua a diferentes temperaturas se determina midiendo la fuerza de desprendimiento de las cintas adheridas a sustratos de vidrio y se muestra en las Figuras 7A y 7B. La incorporación de solo un 1 % en peso de la mezcla ISOMA (formulaciones D, E, G y H) promueve la desunión completa después de 40 min sin ningún residuo perceptible en la superficie del vidrio. Por otra parte, el uso de ISOMA mono en la formulación F aumenta la fuerza de desprendimiento en la superficie del vidrio antes del tratamiento con agua y promueve la desunión posterior incluso, además, alcanzando la eliminación completa en casi 30 min. En general, la cualidad de removible aumenta si la inmersión en agua se hace a 65 °C.

10 Adherencia en humedad alta

Con el fin de determinar la influencia de la humedad en el rendimiento final del PSA, las cintas adhesivas se unen a paneles de vidrio y se ponen en una cámara de humedad a 25 °C con un 100 % de humedad relativa durante 24 h. Posteriormente, se mide la fuerza de desprendimiento. El tratamiento con humedad no influye en la adhesividad y, además, no se observa un blanqueamiento de la cinta de PSA. Por tanto, los adhesivos sensibles a la presión que comprenden la composición polimérica inventiva son resistentes a la humedad; es decir, la adhesividad no se ve influida por entornos con humedad alta.

Resumen

En esta solicitud, se presenta un nuevo enfoque para obtener PSA removibles a base de agua y, por tanto, una posibilidad de hacer frente al problema importante de eliminar etiquetas, recubrimientos, cintas etc. sin dejar ningún residuo y se ve apoyado por los ejemplos descritos anteriormente. Una mezcla que contiene isosorbida monometacrilica y dimetacrilica se prepara y se incorpora, preferiblemente, en formulaciones de PSA a base de agua (es decir, redes), especialmente por polimerización en emulsión semicontinua sembrada.

Las propiedades adhesivas podrían personalizarse y/ modificarse con un propósito, especialmente mejorarse, por la incorporación de un agente de transferencia de cadena (CTA), especialmente cuando se usa en cantidades en el rango del 0,001 al 2 % en peso, particularmente en el rango del 0,02 al 1,5 % en peso, basado en los monómeros (restos) que se van a copolimerizar y/o basado en la mezcla de monómeros de partida.

Especialmente, estos adhesivos sensibles a la presión son fácilmente removibles en condiciones suaves, en particular en agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas, pero, al mismo tiempo, son resistentes a la humedad ambiental.

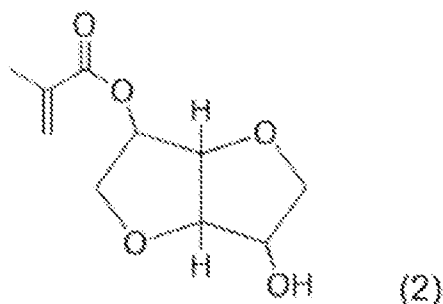
REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición polimérica, preferiblemente dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

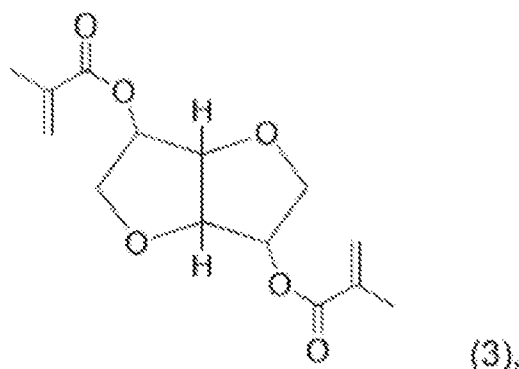
5 en donde el método comprende producir, mediante polimerización, un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de los restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

(i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$, determinada según el estándar DIN EN ISO 11357-2:2014, que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,

10 (ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1;

15 (iii) opcionalmente, al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$, determinada según el estándar DIN EN ISO 11357-2:2014, que varía de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. El método según la reivindicación 1,

20 en donde la relación molar de monómero monofuncional de fórmula (2) : monómero difuncional de fórmula (3) varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1; y/o

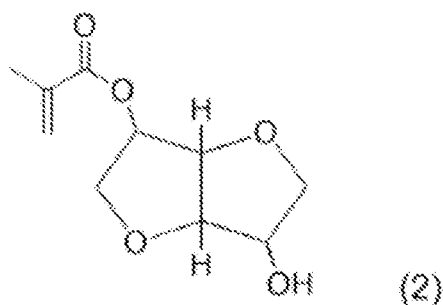
en donde la polimerización se realiza como una polimerización en emulsión, especialmente como un proceso de polimerización por radicales en dos estadios.

3. El método según la reivindicación 1 o reivindicación 2,

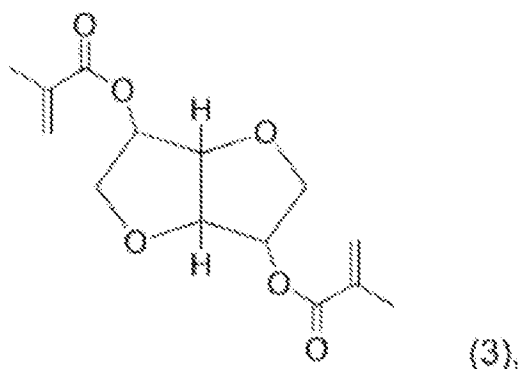
25 en donde el resto (i) y/o (i) el primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ que varía de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, especialmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, comprende n-butilacrilato, 2-

octilacrilato, 2-etilhexilacrilato y combinaciones de los mismos; y/o

30 en donde el resto (ii) comprende o es una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1; y/o

en donde el resto (iii) y/o (iii) el segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$ que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C, comprende o es metilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isobornilacrilato, bencilmetacrilato, piperonilmetacrilato, estireno y combinaciones de los mismos.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

en donde la polimerización se realiza en presencia de (iv) un resto adicional (monómero) que comprende un enlace etilénicamente insaturado y que es capaz de formar enlaces de hidrógeno, especialmente, en donde el resto (iv) se selecciona del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido itacónico, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilamida y 2-aminoetil(met)acrilato y combinaciones de los mismos; y/o

en donde la polimerización se realiza en presencia de (iv) un resto adicional (monómero) seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido itacónico, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, acrilamida y 2-aminoetil(met)acrilato y combinaciones de los mismos.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en donde la polimerización, especialmente polimerización en emulsión, preferiblemente el proceso de polimerización por radicales en dos estadios, comprende a primer estadio (etapa) (a) que comprende una prepolimerización en emulsión que produce una semilla para usarse en un segundo estadio (etapa) posterior (b) que comprende una polimerización en emulsión sembrada, especialmente una polimerización en emulsión sembrada de la semilla y el resto de monómeros, opcionalmente en presencia del resto adicional (monómero) (iv) y/o el reticulador.

6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

en donde:

(a) en un primer estadio (etapa), se realiza una prepolimerización en emulsión de manera que se produce un producto de prepolimerización en emulsión para usarse como una semilla en el segundo estadio (etapa) posterior (b); y después

(b) en un segundo estadio (etapa), el producto de prepolimerización en emulsión resultante del estadio (etapa) (a) y los monómeros (i), (ii) y opcionalmente (iii), si existe, se polimerizan para rendir una composición polimérica,

preferiblemente dispersión (emulsión o látex), composición polimérica que comprende un copolímero que comprende los restos de (i), (ii) y opcionalmente (iii), especialmente en la forma de partículas discretas.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

en donde:

5 (a) en un primer estadio (etapa), se realiza una prepolimerización en emulsión de al menos parte del monómero (i), opcionalmente en combinación con el monómero opcional (iii), preferiblemente en ausencia del monómero (ii), de manera que se produce un producto de prepolimerización en emulsión para usarse como una semilla en el segundo estadio (etapa) posterior (b); y después

10 (b) en un segundo estadio (etapa), el producto de prepolimerización en emulsión que resulta del estadio (etapa) (a) y el resto de los monómeros (i) y opcionalmente (iii), si existe, se polimerizan junto con y en presencia del monómero (ii), para rendir una composición polimérica, preferiblemente dispersión (emulsión o látex), composición polimérica que comprende un copolímero que comprende los restos de (i), (ii) y opcionalmente (iii), especialmente en la forma de partículas discretas.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

15 en donde el método y/o polimerización se realiza hasta que se alcanza y/u obtiene un contenido de sólidos de la composición polimérica resultante del 5 al 90 % en peso, especialmente del 10 al 85 % en peso, preferiblemente del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente del 35 al 65 % en peso.

9. Una composición polimérica, preferiblemente dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

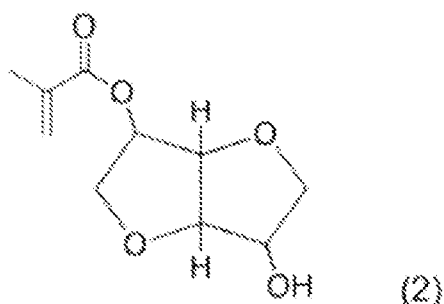
20 en donde la composición polimérica se puede obtener por un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Una composición polimérica, preferiblemente dispersión, particularmente para usarse como o en un adhesivo,

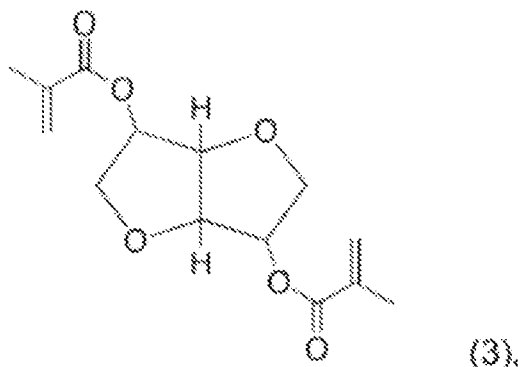
en donde la composición polimérica comprende un copolímero que se puede obtener mediante la copolimerización de restos (monómeros) (i), (ii) y opcionalmente (iii) según la siguiente definición y siendo cada uno diferente del otro:

25 (i) al menos un primer monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(0)}$, determinada según el estándar DIN EN ISO 11357-2:2014, que varía de -100 °C a -10 °C, especialmente de -60 °C a -20 °C,

(ii) una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1,

- 5 (iii) opcionalmente, al menos un segundo monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iii)}$, determinada según el estándar DIN EN ISO 11357-2:2014, que varía de 30 °C a 200 °C, especialmente de 40 °C a 150 °C.

11. La composición polimérica según la reivindicación 9 o reivindicación 10,

en donde la composición polimérica comprende al menos uno de los siguientes copolímeros:

- 10 (i)/(ii)/(iii)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50), más preferiblemente (50-95)/(0,5-4)/(5-30), incluso más preferiblemente (65-95)/(0,5-3)/(10-25), lo más preferiblemente (80-95)/(0,5-1,5)/(15-20); y/o

en donde la composición polimérica comprende al menos uno de los siguientes copolímeros:

- 15 (i)/(ii)/(iii)/(iv)-copolímeros y/o copolímeros que comprenden los restos (i), (ii), (iii) y (iv) preferiblemente con una relación en peso (i)/(ii)/(iii)/(iv) de (25-99)/(0,1-5)/(1-80)/(0,5-5), especialmente (35-98)/(0,2-4)/(5-65)/(0,5-3), preferiblemente (40-95)/(0,5-4)/(5-50)/(0,5-2).

12. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11,

- 20 en donde la composición polimérica tiene un contenido de sólidos en el rango del 5 al 90 % en peso, especialmente en el rango del 10 al 85 % en peso, preferiblemente en el rango del 15 al 80 % en peso, más preferiblemente en el rango del 35 al 65 % en peso, preferiblemente según ISO 124:2014; y/o

en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el rango de -5 a -100 °C, especialmente en el rango de -10 a -40 °C, especialmente como se determina por calorimetría de barrido diferencial, preferiblemente, según DIN EN ISO 11357-2:2014; y/o

- 25 en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica tiene una distribución multimodal de masa molecular, especialmente una distribución bimodal de masa molecular, preferiblemente una distribución de masa molecular basada en peso;

especialmente en donde el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, comprende al menos dos máximos de distribución (picos), en donde los al menos dos máximos de distribución (picos) difieren por un rango de 10^1 g/mol a 10^7 g/mol; y/o

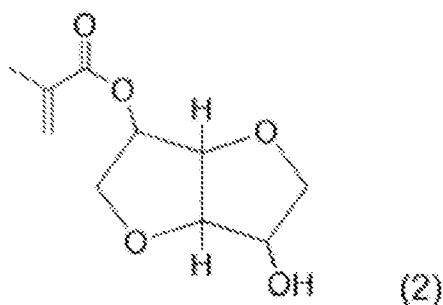
- 30 especialmente en donde el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, comprende al menos dos máximos de distribución (picos), en donde un primer máximo de distribución está en el rango de 10^3 g/mol a 10^6 g/mol y un segundo máximo de distribución está en el rango de 10^7 g/mol a 10^{10} g/mol.

- 35 13. Uso de una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

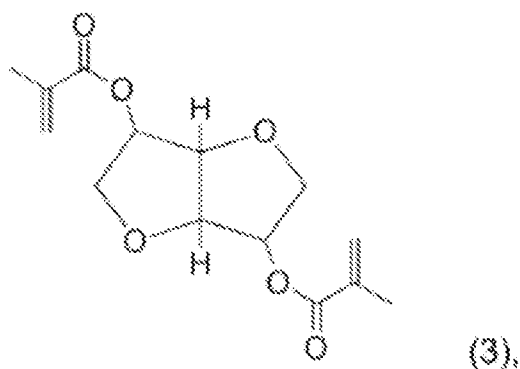
14. Un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente removible en condiciones neutras o básicas (alcalinas), preferiblemente en la forma de una dispersión,

- 40 en donde el adhesivo comprende una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 y/o en donde el adhesivo se puede obtener usando una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.

15. Uso de una mezcla que comprende un monómero monofuncional representado por la siguiente fórmula (2):



y un monómero difuncional representado por la siguiente fórmula (3):



5 en donde la relación molar de monómero monofuncional : monómero difuncional es al menos 1 : 1 y particularmente varía en un rango de 100 : 1 a 1 : 1, especialmente en un rango de 50 : 1 a 1,5 : 1, preferiblemente en un rango de 20 : 1 a 2 : 1, más preferiblemente es aproximadamente 4 : 1, como un reticulador (agente de reticulación) en reacciones de polimerización, particularmente reacciones de polimerización por radicales.

16. Uso de un adhesivo como se define en la reivindicación 14 para unir y/o adherir marcas, envases, etiquetas, tiques, rótulos, pegatinas, signo, placas o similares a objetos.

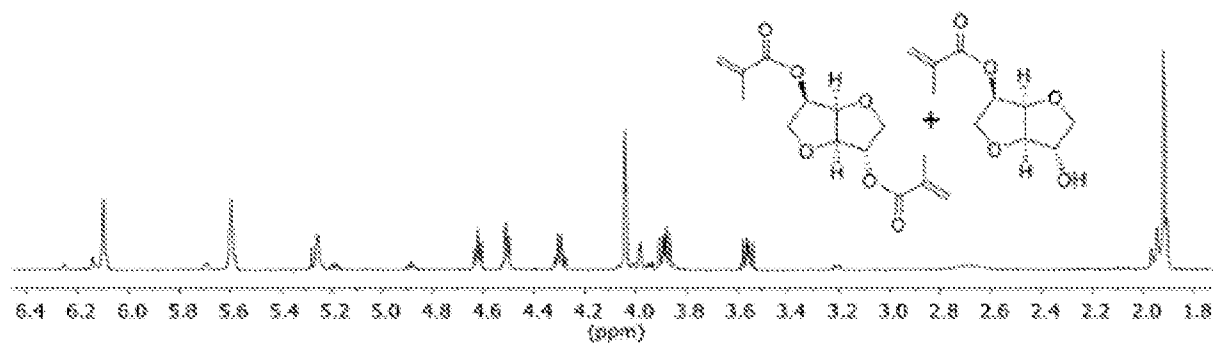


Fig. 1A

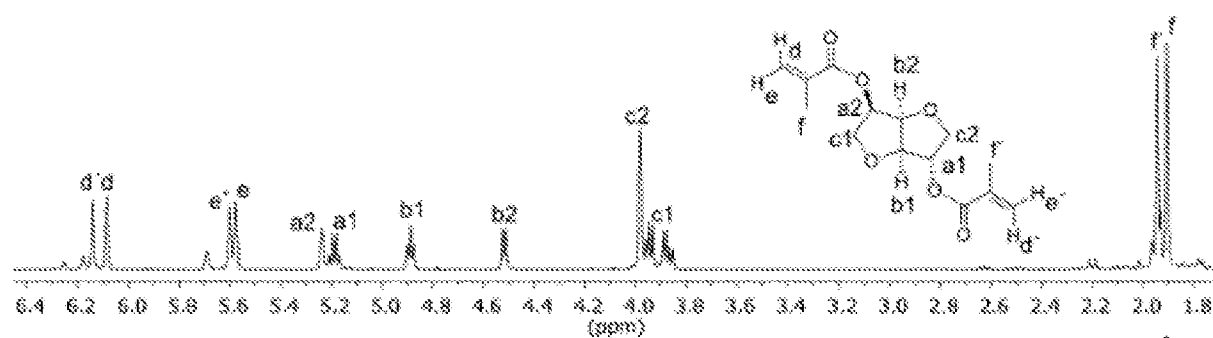


Fig. 1B

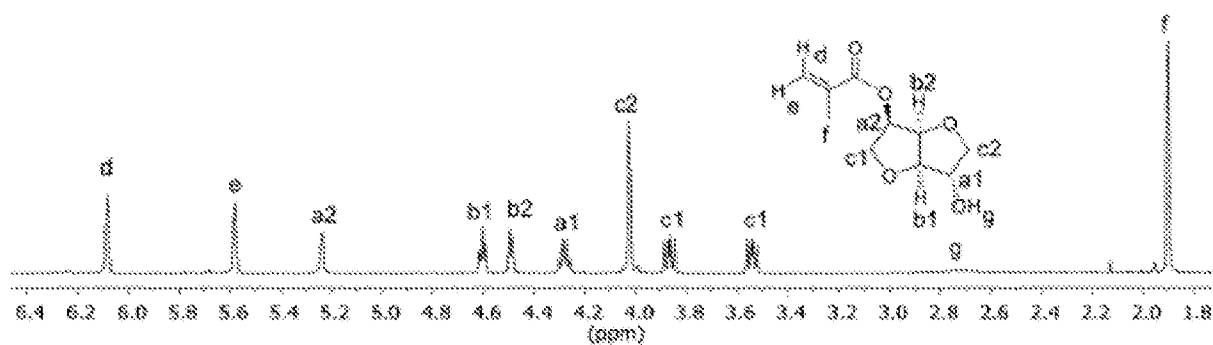


Fig. 1C

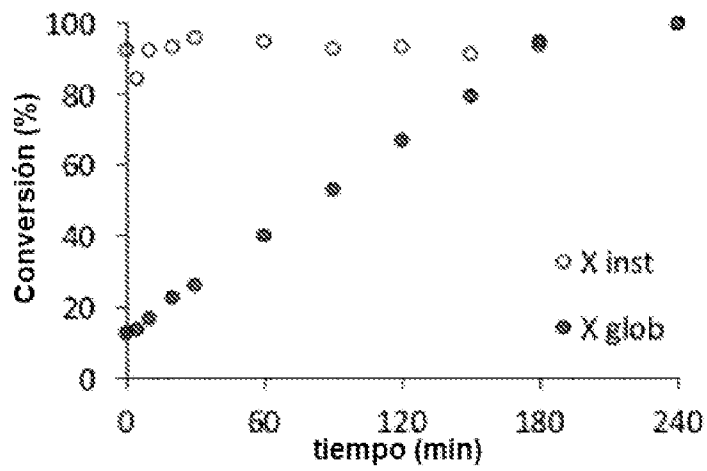


Fig. 2A

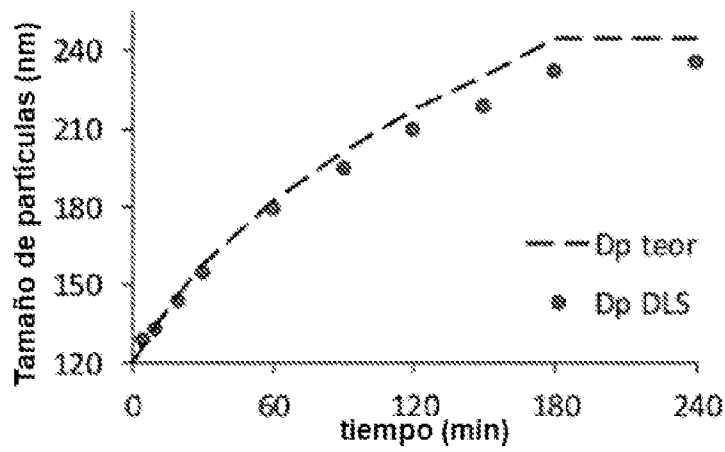


Fig. 2B

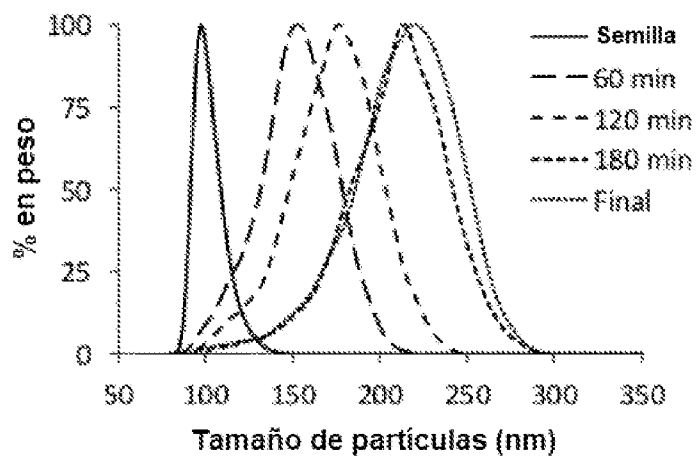


Fig. 2C

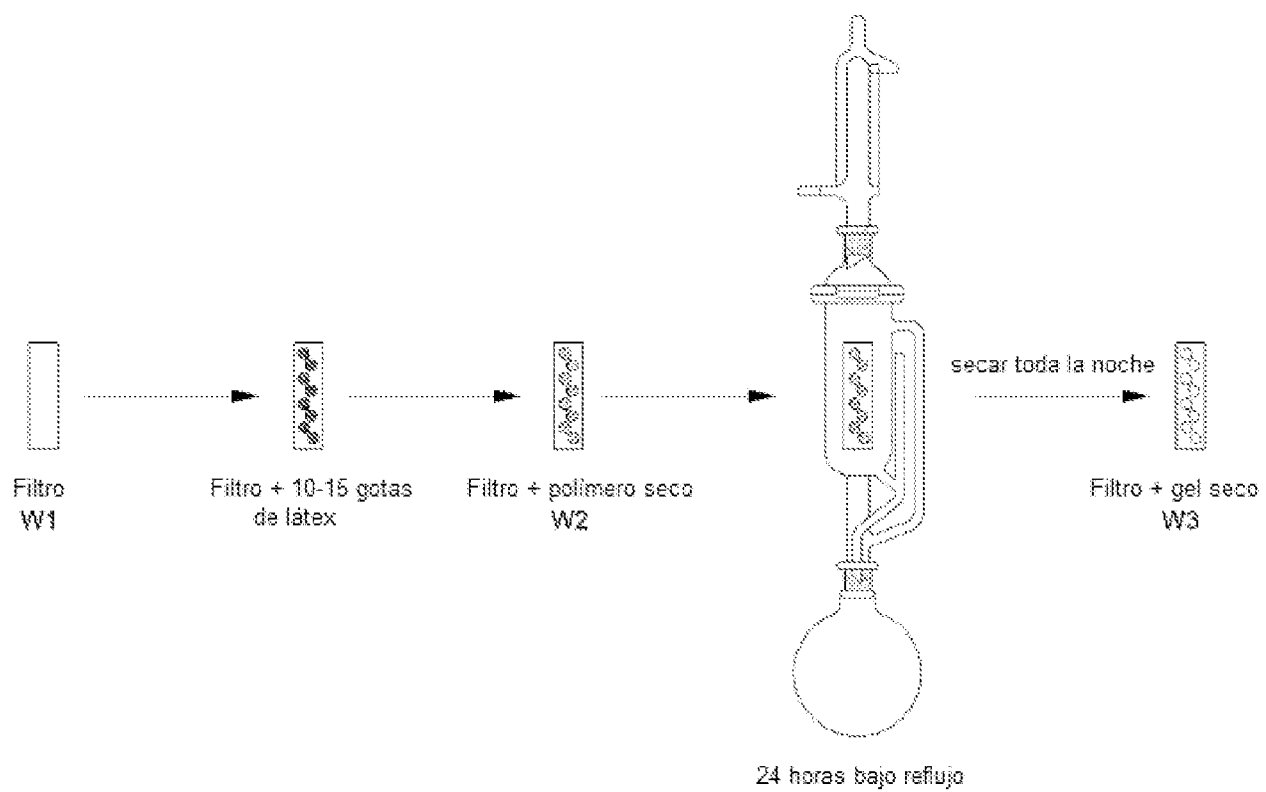


Fig. 3

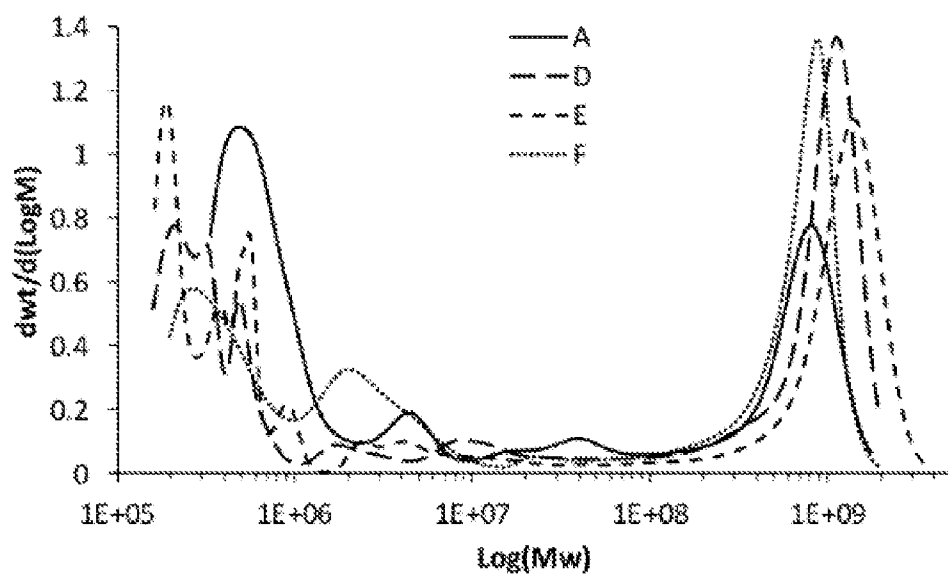


Fig. 4A

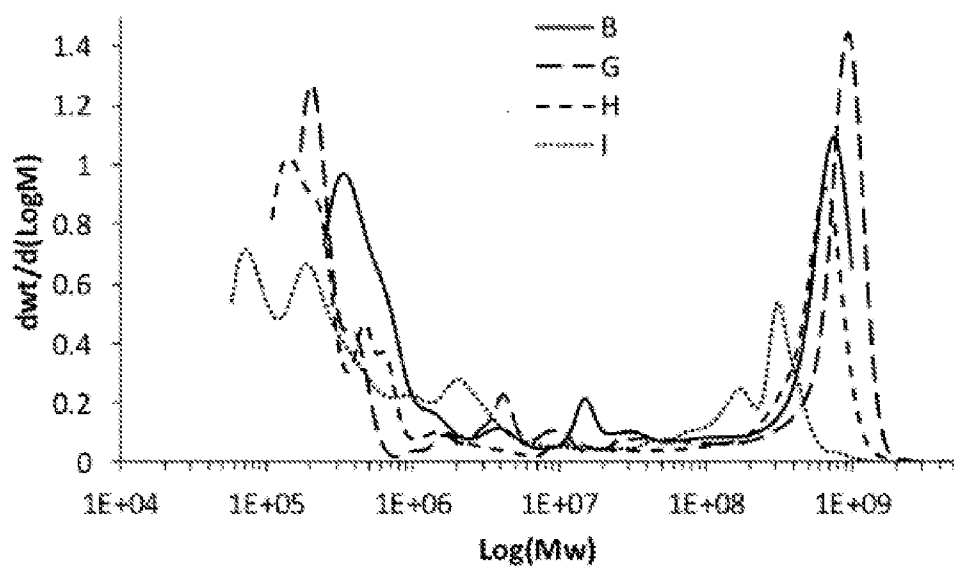


Fig. 4B

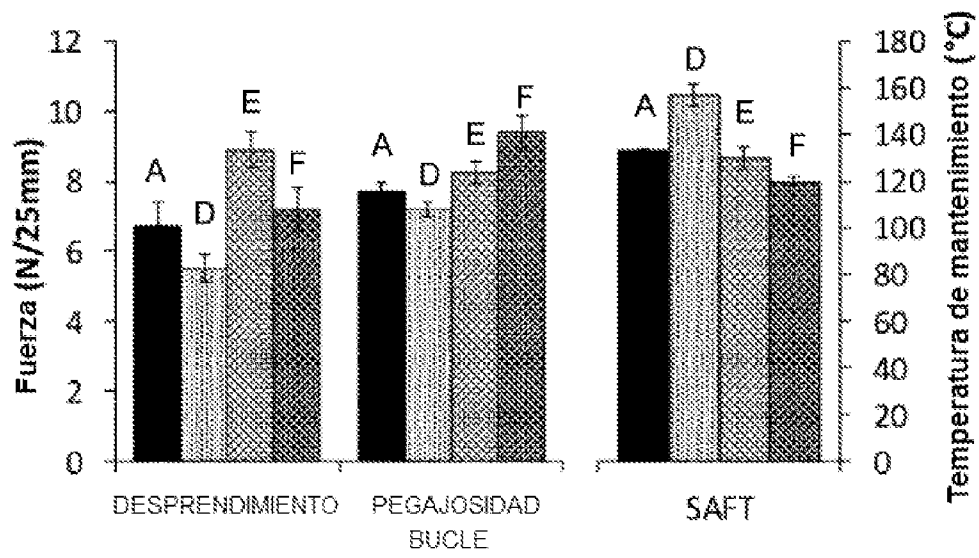


Fig. 5A

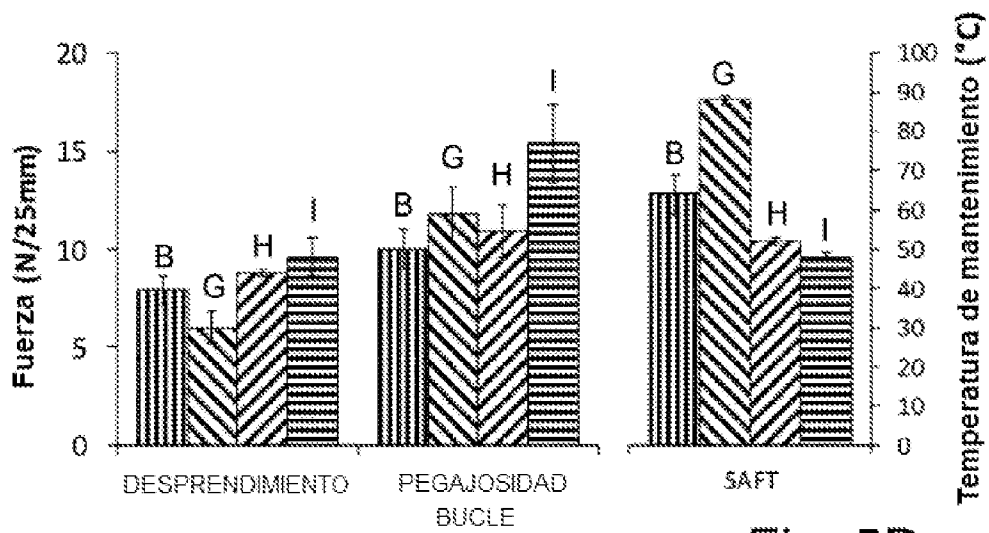


Fig. 5B

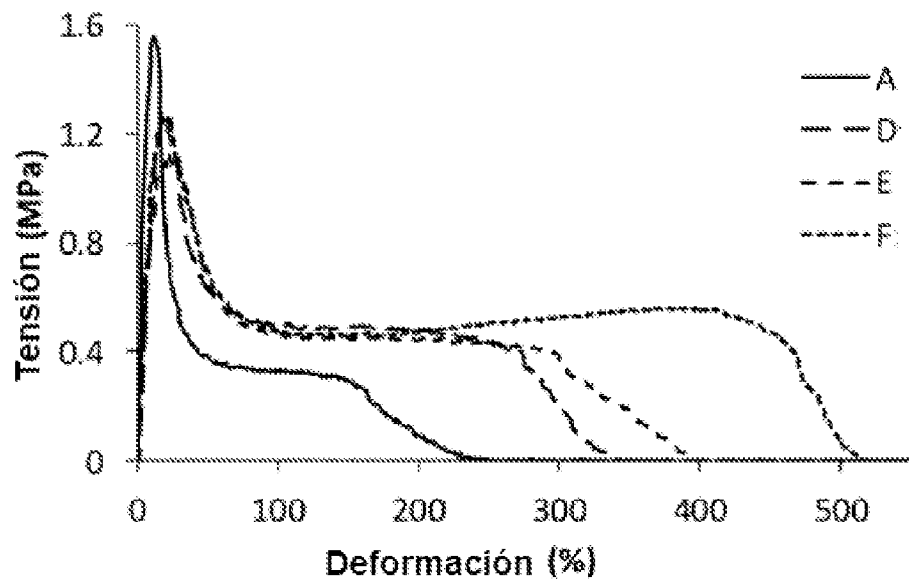


Fig. 6A

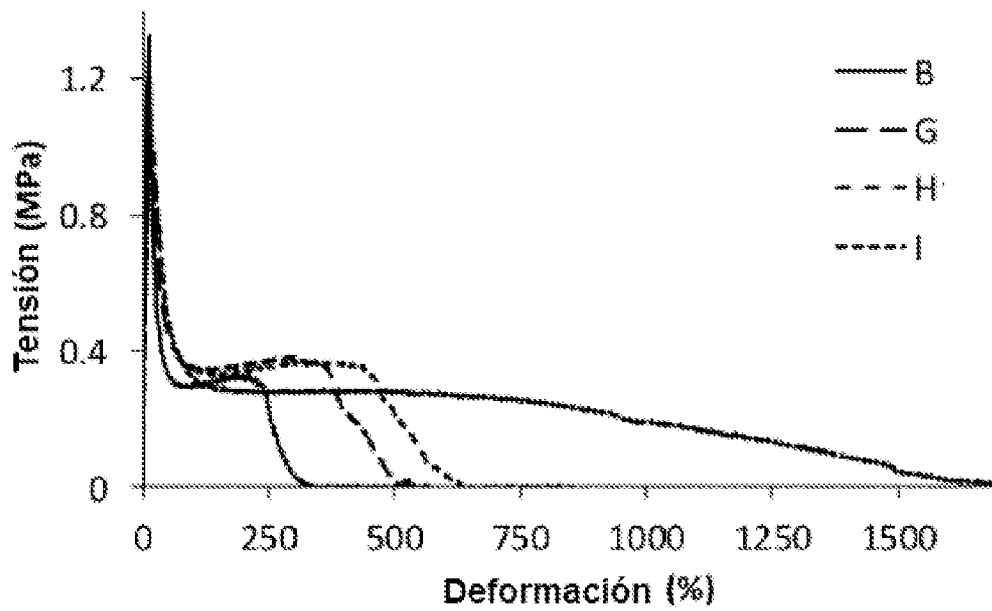


Fig. 6B

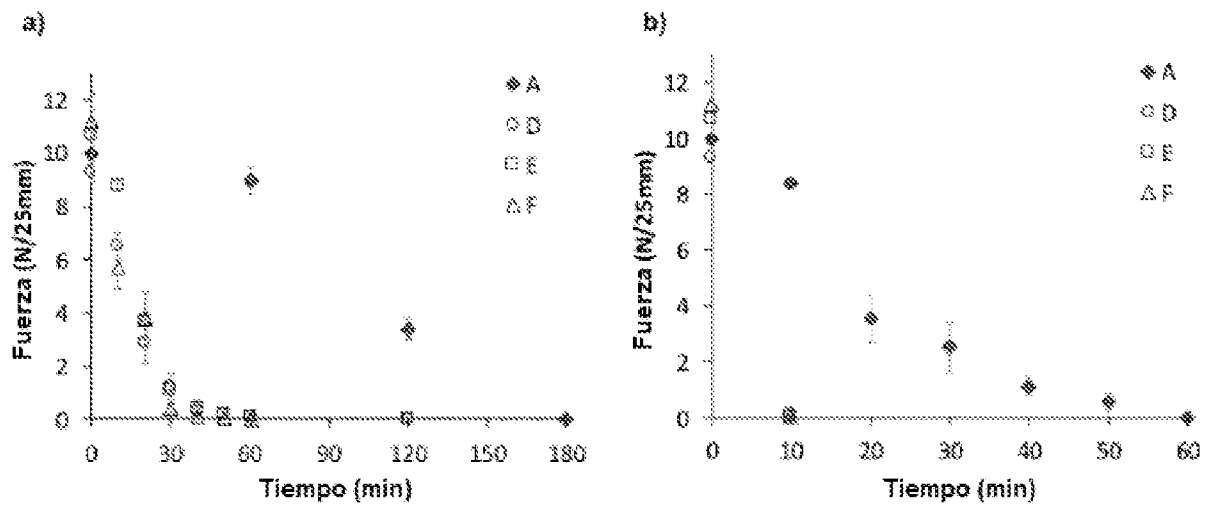


Fig. 7A

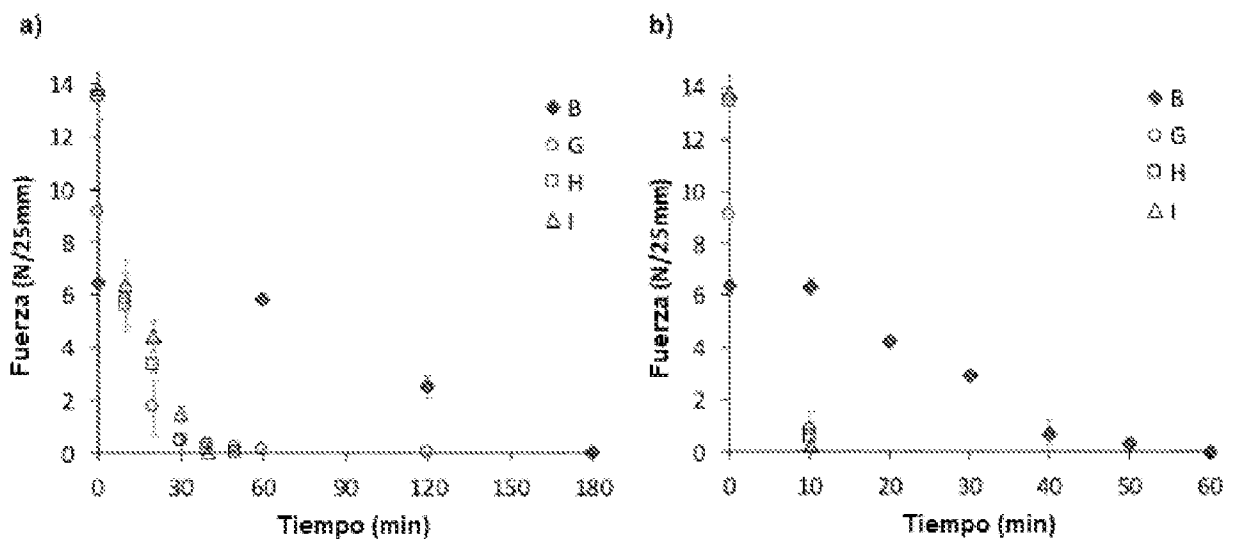


Fig. 7B