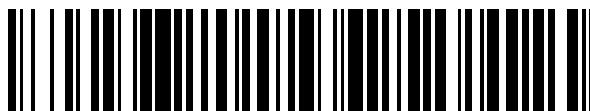


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 984**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 191/00 (2006.01)

C09F 7/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2011 E 11751733 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2606097**

54 Título: **Adhesivos sensibles a la presión basados en fuentes renovables y procedimientos relacionados**

30 Prioridad:

18.08.2010 US 374743 P

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

19.01.2015

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
130 North Orange Grove Blvd.
Pasadena, CA 91103, US**

72 Inventor/es:

**KOCH, CAROL A.;
MALLYA, PRAKASH y
WILLIAMS, CHARLES R.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 526 984 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

Adhesivos sensibles a la presión basados en fuentes renovables y procedimientos relacionados

La presente invención se refiere en general al campo de los adhesivos sensibles a la presión (PSA). Más específicamente, la invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión que se forman a partir de fuentes renovables, por ejemplo materiales de base biológica, y los procedimientos para la formación de los adhesivos sensibles a la presión.

En la actualidad, casi todos los adhesivos sensibles a la presión conocidos se fabrican principalmente de monómeros basados en derivados del petróleo. Con el aumento del costo y la limitada oferta de petróleo, el uso de fuentes renovables como los componentes de la materia prima para este tipo de adhesivos se ha convertido en económicamente atractivo y socialmente responsable. La limitada capacidad de producción de monómeros acrílicos utilizados en los adhesivos acrílicos sensibles a la presión es otra fuerza impulsora para la investigación de fuentes alternativas. Además, una ventaja de comportamiento de los adhesivos sensibles a la presión de base biológica podría incluir la biodegradabilidad, que apoya el respeto al medio ambiente de estos adhesivos. La presente invención aborda estas necesidades.

El documento WO 2008/144703 describe un procedimiento para la formación de un adhesivo sensible a la presión que incluye proporcionar una sustancia que es un triglicérido epoxidado o un éster graso epoxidado, y polimerizar la sustancia. Un adhesivo sensible a la presión puede formarse mediante la copolimerización de al menos dos sustancias que pueden ser un triglicérido epoxidado, un éster graso epoxidado, o un copolímero (met)acrílico. Todavía en otro procedimiento, al menos dos sustancias pueden ser un triglicérido epoxidado acrilado, copolímero acrílico, un monómero basado en ácido graso producido por la reacción de un grupo ácido de un ácido graso y un grupo epoxi de metacrilato de glicidilo, o un monómero (met)acrílico.

Las dificultades y los inconvenientes asociados con los adhesivos sensibles a la presión previamente conocidos y su producción se abordan en los adhesivos y en los procedimientos de la presente invención.

En un aspecto, la invención proporciona procedimientos de formación de adhesivos sensibles a la presión. Los procedimientos comprenden proporcionar un aceite o grasa de origen natural epoxidado y hacer reaccionar el mismo con al menos un agente multifuncional seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aminas, aminoalcoholes, y combinaciones de los mismos.

Particularmente, la presente invención proporciona procedimientos de formación de un adhesivo sensible a la presión, al proporcionar una cantidad eficaz de ésteres de glicerol de base biológica. Los ésteres de glicerol incluyen una proporción mayoritaria de ácidos grasos de C₈ a C₂₂. Los procedimientos comprenden también la incorporación de funcionalidad epóxido en al menos una proporción mayoritaria de los ésteres de glicerol, para producir de ese modo un intermedio éster de glicerol epoxidado. Y, los procedimientos comprenden hacer reaccionar el intermedio éster de glicerol epoxidado con al menos un agente multifuncional seleccionado del grupo que consiste en (i) alcoholes, (ii) aminas, (iii) aminoalcoholes, y (iv) combinaciones de los mismos, para formar de ese modo un adhesivo sensible a la presión. La invención proporciona también adhesivos sensibles a la presión formados por estos procedimientos.

En diversas realizaciones preferidas de la invención, los adhesivos sensibles a la presión se producen a partir de una o más grasas y/o aceites de origen natural. Las grasas o aceites naturales son epoxidadas y se hacen reaccionar después con uno o más alcoholes, aminas, aminoalcoholes, o combinaciones de los mismos para producir los adhesivos sensibles a la presión. En realizaciones preferidas de la invención, los adhesivos sensibles a la presión se producen a partir de ésteres de glicerol de base u origen biológico. Como se comprenderá, los ésteres de glicerol incluyen monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, y combinaciones de los mismos. Los ésteres de glicerol de origen biológico son epoxidados y se hacen reaccionar con uno o más alcoholes, aminas, aminoalcoholes, o combinaciones de los mismos para producir los adhesivos sensibles a la presión. Estos y otros aspectos se describen en la presente memoria como sigue.

Los términos "de origen natural" o "naturales" para las grasas y/o aceites utilizados en la presente memoria se refieren en general a las grasas o aceites que se obtienen de plantas o animales en lugar de tales materiales obtenidos a partir del petróleo u otros combustibles fósiles. Por ello, los términos "de origen natural" o "naturales" excluyen aceites u otros materiales que se obtienen directa o indirectamente a partir de fuentes petrolíferas o fuentes de combustibles fósiles. Como se comprenderá, ejemplos de los combustibles fósiles incluyen el carbón, el aceite de base petrolífera y el gas. Las grasas y/o aceites naturales indicados en la presente memoria incluyen grasas y/o aceites que se obtienen de plantas o animales y también a tales grasas y/o aceites que se han sometido a diversas purificaciones, tratamientos, o reacciones químicas.

El término "de base biológica" cuando se utiliza asociado con ésteres de glicerol, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, y combinaciones de los mismos, se refiere a tales agentes que se obtienen a partir de grasas y/o aceites de origen natural.

Las grasas y aceites naturales comprenden triglicéridos que son ésteres que incluyen tres ácidos grasos unidos a

una molécula de glicerol. Ejemplos de grasas y aceites naturales de origen vegetal o animal incluyen, pero no se limitan a, aceite de soja, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de maíz, aceite de canola, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de coco, aceite de algodón, aceite de nuez de palma, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de girasol, aceite de resina, manteca de cerdo, sebo, aceite de pescado, y combinaciones de los mismos. Típicamente, los ácidos grasos asociados con las grasas y aceites naturales incluyen cadena larga, por ejemplo C₈ a C₂₂ y más típicamente de C₁₂ a C₁₄, restos, muchos de los cuales incluyen múltiples dobles enlaces por cadena. La molécula de glicerol tiene tres grupos hidroxilo (OH-). Cada ácido graso tiene un grupo carboxilo (COOH-). En los triglicéridos, los grupos hidroxilo del glicerol se unen a los grupos carboxilo de los ácidos grasos para formar enlaces éster.

Como se ha señalado, las longitudes de cadena de los ácidos grasos en los triglicéridos de origen natural o de origen biológico pueden ser de diferentes longitudes. Sin embargo, las longitudes de cadena más corrientes son las que tienen 16, 18 y 20 átomos de carbono. Los ácidos grasos naturales que se encuentran en las plantas y los animales están compuestos típicamente sólo de números pares de átomos de carbono como resultado de la forma en que biológicamente se sintetizan a partir de la acetil coenzima A. Ciertas bacterias, sin embargo, poseen la capacidad de sintetizar ácidos grasos de cadena impar y ramificada. Como resultado, la grasa de animal rumiante con frecuencia contiene ácidos grasos de número impar, tal como 15, debido a la acción de las bacterias en el rumen.

La mayoría de las grasas naturales contienen una mezcla compleja de triglicéridos individuales. Debido a esto, la mayoría de las grasas naturales se funden en un amplio intervalo de temperaturas. La manteca de cacao es inusual ya que se compone de sólo unos pocos triglicéridos, uno de los cuales contiene los ácidos palmítico, oleico y esteárico, en orden de concentración. Como resultado, la manteca de cacao tiene una gama de temperaturas de fusión relativamente estrecha.

Los ácidos grasos preferidos en los triglicéridos de grasas y aceites naturales de interés se exponen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1 - Nombres químicos y descripciones de ácidos grasos comunes

Nombre común	Átomos de carbono	Dobles enlaces	Nombre científico	Fuentes
Ácido butírico	4	0	ácido butanoico	grasa butírica
Ácido caproico	6	0	ácido hexanoico	grasa butírica
Ácido caprílico	8	0	ácido octanoico	aceite de coco
Ácido cáprico	10	0	ácido decanoico	aceite de coco
Ácido láurico	12	0	ácido dodecanoico	aceite de coco
Ácido mirístico	14	0	ácido tetradecanoico	aceite de nuez de palma
Miristoleico	14	1	ácido 9-tetradecenoico	
Ácido palmítico	16	0	ácido hexadecanoico	aceite de palma
Ácido palmitoleico	16	1	ácido 9-hexadecenoico	grasas animales
Margárico	17	0	ácido heptadecanoico	
Margaroleico	17	1		
Ácido esteárico	18	0	ácido octadecanoico	grasas animales
Ácido oleico	18	1	ácido 9-octadecenoico	aceite de oliva
Ácido ricinoleico	18	1	ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico	aceite de ricino
Ácido vaccénico	18	1	ácido 11-octadecenoico	grasa butírica
Ácido linoleico	18	2	ácido 9,12-octadecadienoico	aceite de semilla de uva
Ácido alfa-linoleico (ALA)	18	3	ácido 9,12,15-octadecatrienoico	aceite de lino

				(aceite de linaza)
Ácido gamma-linoleico (GLA)	18	3	ácido 6,9,12-octadecatrienoico	aceite de borraja
Ácido araquídico	20	0	ácido eicosanoico	aceite de cacahuete, aceite de pescado
Ácido gadoleico	20	1	ácido 9-eicosenoico	aceite de pescado
Ácido araquidónico (AA)	20	4	ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico	grasas del hígado
EPA	20	5	ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	aceite de pescado
Ácido behénico	22	0	ácido docosanoico	aceite de colza
Ácido erúcico	22	1	ácido 13-docosenoico	aceite de colza
DHA	22	6	ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	aceite de pescado
Ácido lignocérico	24	0	ácido tetracosanoico	pequeñas cantidades en la mayoría de las grasas

Las grasas y aceites naturales contienen cantidades variables de triglicéridos que dependen del tipo o la fuente de la grasa o aceite, y la proporción de aceite frente a grasa. Véanse las Tablas 1 y 2, y "The Chemistry of Oils and fats" de Frank D. Gunstone (Blackwell Publishing 2004). En la Tabla 2 expuesta a continuación se enumeran las típicas cantidades de ácidos grasos (en forma de porcentajes en peso) de diversos aceites y grasas comunes.

5

Tabla 2 - Típica composición de ácidos grasos (% en peso) de aceites y grasas comunes

Aceite/Grasa	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1	24:0	Insaturación media por triglicérido
soja	11	0,1	4	23,4	53,2	7,8				4,6
palma	44,4	0,2	4,1	39,3	10	0,4				1,8
colza	3	0,2	1	13,2	13,2	9	9	49,2	1,2	3,8
girasol	6		5	20	60					1,4
sebo	27	11	7	48	2					0,6
algodón	21,6	0,6	2,6	18,6	54,5	0,7				3,9
oliva	13,7	1,2	2,5	71,1	10	0,6				2,8
maíz	10,9	0,2	2	25,4	59,6	1,2				4,5
canola	4,1	0,3	1,8	60,9	21	8,8	1	0,7	0,2	3,9
linaza	5,5		3,5	19,1	15,3	56,6				6,6

La insaturación asociada con los diversos triglicéridos en los aceites y/o grasas sirve como un sitio potencial para la reacción de polimerización y/o para la reacción con uno o más agentes descritos en la presente memoria. Los dobles enlaces son relativamente no reactivos con respecto a la polimerización a menos que estén conjugados como en los aceites secantes tal como el aceite de Tung. Pero en una o más de las realizaciones descritas en la presente memoria, los dobles enlaces están modificados y la polimerización se produce basada en la modificación.

10

En ciertas realizaciones preferidas de la invención, una o más clases particulares de ésteres de glicerol de origen biológico se utilizan en la formación de los adhesivos sensibles a la presión. Por ejemplo, los ésteres de glicerol

incluyen monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los ésteres de glicerol incluyen una proporción mayoritaria de triglicéridos, sin embargo, se comprenderá que la invención incluye el uso de monoglicéridos, diglicéridos, y otros componentes asociados con los ésteres de glicerol de origen biológico. Como se comprenderá, los monoglicéridos y los diglicéridos contienen normalmente muchos de los ácidos grasos previamente reseñados descritos en la presente memoria.

Grasas y aceites epoxidados

La presente invención se basa en hacer reaccionar grasas o aceites de origen natural epoxidados con uno o más alcoholes, aminas y/o aminoalcoholes como se describe en mayor detalle en la presente memoria. Más específicamente, las reacciones involucran ésteres de glicerol de origen biológico, que incluyen preferiblemente triglicéridos, de las grasas o aceites de origen natural. Los ésteres de glicerol y, preferiblemente, los triglicéridos son epoxidados y después se hacen reaccionar con uno o más alcoholes, aminas y/o aminoalcoholes como se describe en la presente memoria.

Las grasas o aceites de origen natural epoxidados se pueden formar en una variedad de diferentes técnicas, u obtenerse de otro modo. Por ejemplo, los aceites epoxidados se pueden obtener comercialmente. Aceites vegetales epoxidados, tales como aceite de soja y aceite de linaza, están fácilmente disponibles de proveedores tales como Cognis de Cincinnati, Ohio; Arkema Inc. (Arkema) de King of Prussia, Pensilvania; y Cytec Industries (Cytec) de West Paterson, Nueva Jersey. Estos materiales se utilizan comúnmente como plastificantes y estabilizantes de polímeros de poli(cloruro de vinilo).

Las grasas o aceites de origen natural epoxidados también se pueden formar a partir de grasas o aceites naturales. Una o más grasas o aceites de origen natural se someten a una reacción mediante la que los grupos funcionales epóxido son introducidos en los triglicéridos de las grasas o aceites. Esto ocurre por epoxidación de los dobles enlaces en los triglicéridos. Los materiales epoxidados se hacen reaccionar después con componentes adicionales como se describe en la presente memoria.

En la formación de grasas y/o aceites epoxidados, o cuando se hacen reaccionar los mismos con los componentes adicionales como se describe en la presente memoria, los ácidos y/o ésteres grasos epoxidados están disponibles también y se pueden incluir en el sistema de reacción. En ciertas realizaciones, los oligómeros que contienen epoxi o polímeros de bajo peso molecular se pueden incluir en el sistema de reacción. La temperatura de transición vítrea, T_g y la densidad de reticulación serían relativamente bajas para el polímero resultante que contiene tales componentes. Los polímeros formados a partir de estos materiales podían comportarse como un adhesivo sensible a la presión. Más específicamente, los ácidos y ésteres grasos monofuncionales pueden ser incluidos en el sistema de reacción utilizado para hacer los adhesivos sensibles a la presión. Por ejemplo, pueden utilizarse ácido oleico o ácido erúico. En estas realizaciones, puede utilizarse el siguiente proceso. Los dobles enlaces dentro de los ácidos grasos o triglicéridos pueden ser epoxidados por reacción con perácidos. Estos materiales se hacen reaccionar después adicionalmente con uno o más alcoholes, aminas, aminoalcoholes, o combinaciones de los mismos como se describe en la presente memoria.

Las grasas o aceites naturales epoxidados y los ácidos y ésteres grasos opcionales, se pueden funcionalizar adicionalmente utilizando ácidos vinilcarboxílicos tales como ácido acrílico y/o ácido metacrílico para introducir grupos funcionales acrílicos. El grupo acrílico o metacrílico reaccionará con los comonomeros acrílicos adicionales por procedimientos tradicionales de polimerización con radicales libres.

En otras realizaciones, los ésteres grasos podían ser acrilados dando materiales monofuncionales que podían ser copolimerizados con las grasas y aceites de origen natural epoxidados para formar adhesivos sensibles a la presión. Por ejemplo, el ácido oleico es el componente principal en muchos aceites vegetales y de semillas que incluyen soja, oliva, maíz, palma, canola, etc. El ácido erúico es un ácido graso monoinsaturado de cadena más larga derivado del aceite de colza. Los ésteres de estos ácidos grasos que incluyen metilo, butilo y 2-etilhexilo, proporcionarían un formulador con la capacidad de adaptar la T_g y las propiedades del módulo necesarias para muchas formulaciones de adhesivos sensibles a la presión.

Un adhesivo sensible a la presión basado en aceite de palma se puede formar a partir de aceite de palma que tiene la siguiente composición:

palmítico (16:0)	44,4%
esteárico (18:0)	4%
oleico (18:1)	39,3%
linoleico (18:2)	10%
linolénico (18:3)	0,4%

Esta particular composición de aceite de palma contiene una media de 1,82 dobles enlaces por triglicérido y, por lo tanto, es capaz de incorporar niveles superiores al tiempo que conserva un módulo bajo. Los dobles enlaces en el aceite de palma pueden ser epoxidados usando perácidos formados in situ, por ejemplo, por la reacción de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico. El aceite de palma epoxidado puede ser modificado adicionalmente por reacción con ácido acrílico para formar el aceite de palma epoxidado acrilado.

Los ejemplos adicionales de materiales preferidos con funcionalidad epóxido pueden incluir triglicéridos epoxidados tales como aceites vegetales epoxidados tal como aceite de soja epoxidado y aceite de palma epoxidado; materiales epoxidicos monofuncionales tales como los ácidos grasos epoxidados y ésteres grasos epoxidados; y resinas epoxi procedentes de fuentes petrolíferas tales como los basados en aductos de éter de diglicidilo de resorcinol, bisfenol A, bisfenol F, butanodiol, y polietilenglicol. Aspectos adicionales de estos y otros agentes se describen en la presente memoria.

Reacción de aceite(s) epoxidado

Como se ha señalado, una o más grasas o aceites naturales epoxidados se hacen reaccionar con uno o más de los siguientes componentes multifuncionales para formar un adhesivo sensible a la presión. Los componentes multifuncionales se seleccionan entre (i) alcoholes, (ii) aminas, (iii) aminoalcoholes, y combinaciones de los mismos. Cada uno de estos componentes se describe con mayor detalle en la presente memoria.

Además de la utilización de uno o más de estos componentes multifuncionales, uno o más alcoholes, aminas y aminoalcoholes monofuncionales, y combinaciones de los mismos pueden ser utilizados. Generalmente, se prefiere un componente difuncional para reaccionar con las grasas o aceites naturales epoxidados con el fin de obtener un producto polimérico que tenga un peso molecular suficiente para servir de ese modo como un adhesivo sensible a la presión adecuado. Sin embargo, para ciertas aplicaciones se contempla que uno o más agentes monofuncionales se pueden utilizar para ajustar la densidad de la red u otras características de los productos poliméricos resultantes. Preferiblemente, los agentes monofuncionales si se utilizan, son uno o más monoalcoholes o monoaminas o combinaciones de los mismos. Y, si se usa, el agente(s) monofuncional se utiliza junto con el agente(s) multifuncional reseñado. También se contempla que podían utilizarse múltiples agentes monofuncionales, siempre y cuando se utilicen combinados con uno o más agentes multifuncionales, tal como durante la reacción con los aceites y grasas epoxidados.

Alcoholes

Las grasas o aceites epoxidados se pueden hacer reaccionar con uno o más alcoholes multifuncionales para formar los adhesivos sensibles a la presión de interés. Preferiblemente, los alcoholes son alcoholes difuncionales, es decir, dioles. Varios dioles se pueden utilizar para reaccionar con las grasas o aceites epoxidados. Un diol, glicol, o alcohol dihidroxilado es un compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo. La Tabla 3 enumera varios ejemplos representativos de dioles que se pueden utilizar en la formación de los diversos adhesivos sensibles a la presión preferidos.

Tabla 3 - Alcoholes dihidroxilados representativos

Linealidad del diol	Hidroxilos en carbonos adyacentes (dioles vicinales)	Hidroxilos en carbonos no adyacentes
Lineal	Etilenglicol	1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol
Ramificada	1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol	1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, etohexadiol, p-mentano-3,8-diol, 2-metil-2,4-pentanodiol

Como se ha señalado, en ciertas aplicaciones puede ser deseable incluir uno o más alcoholes monohidroxilados en la mezcla de reacción. La Tabla 4 expuesta a continuación, enumera alcoholes monohidroxilados representativos que se pueden utilizar en la formación de los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida. Se comprenderá que uno o más alcoholes monohidroxilados si se utilizan, se utilizan junto con un componente multifuncional.

Tabla 4 - Alcoholes monohidroxilados representativos

Fórmula química	Nombre de la IUPAC	Nombre común
CH ₃ OH	Metanol	Alcohol de madera
C ₂ H ₅ OH	Etanol	Alcohol de grano
C ₄ H ₉ OH	Butanol	Alcohol butílico
C ₅ H ₁₁ OH	Pentanol	Alcohol amílico
C ₁₆ H ₃₃ OH	Hexadecan-1-ol	Alcohol cetílico
C ₃ H ₅ OH	Prop-2-en-1-ol	Alcohol alílico

Los ejemplos de alcoholes preferidos pueden incluir alcoholes monofuncionales, difuncionales y multifuncionales tales como metanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, glicerol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol, tetraetilenglicol, dietilenglicol, 2-metilpropanodiol, metilbutanodiol, metilpentanodiol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, alcoholes grasos tales como alcoholes grasos de C₈ a C₁₈ derivados de triglicéridos, y combinaciones de los mismos. Se comprenderá que, de ninguna manera, la invención se limita a la utilización de cualquiera de los alcoholes indicados en la presente memoria. Es decir, casi cualquier alcohol que tenga características apropiadas y adecuación para reaccionar con las grasas y aceites de origen natural epoxidados se puede utilizar en la formación de los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida.

El alcohol difuncional o multifuncional puede ser polimérico con grupos laterales o grupos finales hidroxilo, tal como polibutadieno terminado en hidroxilo. El alcohol puede ser de origen biológico o derivado de aceites vegetales. Los ejemplos incluyen aceite de ricino con grupos hidroxilo colgantes, dioles dímeros formados a partir de ácidos dímeros, o polioles de origen biológico formados a partir de aceites epoxidados, tales como los productos Agrol de Biobased Technologies, los productos Renuva de Dow, y los productos BiOH de Cargill.

Por ello, una o más grasas o aceites de origen natural epoxidados se pueden hacer reaccionar con uno o más alcoholes dihidroxilados o alcoholes multifuncionales, y combinaciones de los mismos para producir los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida. Los alcoholes monohidroxilados pueden ser utilizados siempre y cuando se utilicen combinados con al menos uno de ellos un alcohol dihidroxilado, un alcohol multifuncional, u otro componente difuncional o multifuncional.

En general se prefiere que se proporcione un exceso de grupos alcohol con respecto a los grupos epóxido. Estas cantidades se indican en la presente memoria como cantidades eficaces. Para ciertos sistemas de reacción, la relación molar de grupos epóxido frente a grupos alcohol es de aproximadamente 1:1,1, respectivamente. Sin embargo, se comprenderá que la presente invención incluye el uso de relaciones mayores o menores que esta relación particular.

Aminas

Las grasas o aceites de origen natural epoxidados se pueden hacer reaccionar con una o más aminas multifuncionales para formar los adhesivos sensibles a la presión de interés. Preferiblemente, las aminas son diaminas. Las aminas son compuestos orgánicos y grupos funcionales que contienen un átomo de nitrógeno. Las aminas son derivados de amoníaco, en el que uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazado por un sustituyente tal como un grupo alquilo o arilo. Las aminas comunes incluyen aminoácidos, aminas biogénicas, trimetilamina, y anilina. La amina puede incluir una amina primaria, amina secundaria, y/o una amina terciaria.

Como se ha señalado anteriormente, se prefiere utilizar un componente multifuncional para reaccionar con la grasa(s) y/o aceite(s) natural(s) epoxidado. En el caso de que el componente difuncional sea una amina, la amina es una diamina. Mientras el sistema de reacción incluye una o más aminas multifuncionales y preferiblemente una o más aminas difuncionales, se contempla que también puede utilizarse una monoamina.

Las aminas están preferiblemente en la forma de una diamina. Ejemplos de diaminas incluyen, pero no se limitan a hidrazina, diaminas con una cadena carbonada lineal alifática tal como etilendiamina (1,2-diaminoetano), 1,3-diaminopropano (propan-1,3-diamina), putresceína (butan-1,4-diamina), cadaverina (pentan-1,5-diamina), y hexametildiamina (hexan-1,6-diamina). Ejemplos adicionales de diaminas incluyen, pero no se limitan a, diaminas con una cadena carbonada aromática tal como con un ciclo aromático. Estas incluyen fenilendiaminas tal como o-fenilendiamina u OPD, m-fenilendiamina o MPD, o p-fenilendiamina o PPD; xililendiaminas tales como o-xililendiamina u OXD, m-xililendiamina o MXD, o p-xililendiamina o PXD; y dimetil-4-fenilendiamina; y N,N'-di-2-butil-1,4-fenilendiamina. Diaminas con dos ciclos aromáticos incluyen difeniletildiamina y 1,8-diaminofenoleno. Se entenderá que la invención incluye el uso de casi cualquier amina que tenga características apropiadas y

adecuación para reaccionar con las grasas o aceites de origen natural epoxidados.

5 Por ello, una o más grasas o aceites de origen natural epoxidados se pueden hacer reaccionar con una o más diaminas u otras aminas similares, y combinaciones de las mismas, para producir los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida. Y, siempre y cuando en la reacción se utilicen uno o más agentes multifuncionales, se pueden usar una o más monoaminas.

En general se prefiere que se proporcione un exceso de grupos de amina con respecto a los grupos epóxido. Más preferiblemente, la relación molar de grupos epóxido frente a grupos amino es de aproximadamente 1:1,1, respectivamente. Estas cantidades se indican en la presente memoria como cantidades eficaces.

Aminoalcoholes

10 Los aminoalcoholes son compuestos orgánicos que contienen tanto un grupo funcional amino como un grupo funcional alcohol. Los aminoalcoholes comunes incluyen, pero no se limitan a, etanolaminas, propanolaminas, butanolaminas, pentanolaminas, heptanolaminas, hexanolaminas, aminas basadas en cresol y fenol, y sus combinaciones. La presente invención incluye el uso de casi cualquier aminoalcohol en la reacción con las grasas o aceites de origen natural epoxidados. Es decir, mientras el aminoalcohol tenga características apropiadas y sea
15 adecuado para la reacción, es un candidato potencial de la reacción. Por definición, un aminoalcohol es un agente difuncional (o multifuncional).

La Tabla 5 expuesta a continuación enumera aminoalcoholes preferidos representativos para su uso en los procedimientos de la invención.

Tabla 5 - Aminoalcoholes representativos

Nombre o Descripción
2-amino-2-etil-1,3-propanodiol
2-amino-2-etil-1,3-propanodiol
2-amino-2-metil-1-propanol
2-amino-1-metil-1,3-propanodiol
Solución de 2-amino-2-metil-1-propanol
2-dimetilamino-2-metil-1-propanol al 80%
Tris (hidroximetil)aminometano
Tris (hidroximetil)aminometano
2-amino-2-metil-1-propanol
2-amino-1-metil-1,3-propanodiol
Tris(hidroximetil)aminometano

20 Por ello, una o más grasas o aceites de origen natural epoxidados pueden hacerse reaccionar con uno o más aminoalcoholes para producir los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida.

25 Como se ha descrito previamente asociado con alcoholes y aminas, generalmente se prefiere que cuando se utilizan los agentes que contienen ambos grupos funcionales combinados, esté presente un exceso de grupos alcohol y amina totales en relación con los grupos epóxido. Una relación preferida de grupos epóxido frente a los grupos alcohol y amina totales es de aproximadamente 1:1,1, respectivamente.

Otros Aditivos

30 Como se ha señalado previamente, además de uno o más de los alcoholes multifuncionales reseñados previamente, aminas y/o aminoalcoholes, diversos ésteres grasos de origen natural epoxidados o ácidos grasos epoxidados se pueden incluir en la reacción con las grasas o aceites epoxidados para regular la densidad de la red.

También se contempla que en la reacción pueden incluirse una o más especies acriladas. Los ejemplos no limitantes de las especies acriladas incluyen ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo, y similares. El uso de un componente de acrilato incorpora dobles enlaces de acrilato que pueden alterar o modificar las propiedades de curado del adhesivo sensible a la presión resultante tal como cuando se cura bajo radiación UV y/o con el uso de fotoiniciadores.

Pueden añadirse aditivos adicionales tal como cargas, agentes de pegajosidad o plastificantes de origen biológico que también se pueden añadir para modificar aún más las propiedades del adhesivo sensible a la presión resultante.

Los agentes adicionales que contienen grupos funcionales tales como los ácidos sulfónicos, los sulfatos, los fosfatos, y similares también se pueden utilizar para incorporar dichos grupos funcionales en la red polimérica resultante. Puede emprenderse la selección apropiada de los agentes como co-reactivos.

Los materiales que contienen bien el grupo epoxi o bien el grupo hidroxilo también se pueden utilizar para incorporar un tipo adicional de funcionalidad. Con este fin, pueden utilizarse los siguientes materiales: acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, metacrilato de glicidilo, y combinaciones de los mismos.

También se pueden añadir uno o más disolventes a los reactivos, a la mezcla de reactivos y/o a los productos poliméricos resultantes para ajustar las características de reacción o la viscosidad de los adhesivos sensibles a la presión resultantes. Se puede utilizar una amplia gama de disolventes tal como disolventes basados en agua o en aceite. Los disolventes basados en aceite preferidos incluyen, pero no se limitan a, heptano o tolueno.

Además, en el sistema de reacción también se pueden incluir uno o más tensioactivos. Por ejemplo, los tensioactivos pueden ser deseables cuando se utilizan técnicas de polimerización del tipo en emulsión o en suspensión.

Aunque en general no se prefiere el uso de componentes de origen fósil, se entenderá que la presente invención incluye el uso de tales componentes con el fin de obtener ciertas propiedades o características deseadas en la red resultante. Por ejemplo, la invención incluye la combinación de los adhesivos sensibles a la presión, descritos en la presente memoria, que se forman a partir de fuentes renovables, es decir, grasas y/o aceites naturales, con uno o más componentes que se obtienen o producen a partir de fuentes no renovables tales como polímeros o componentes derivados de combustibles fósiles. En este sentido, los adhesivos sensibles a la presión formados a partir de grasas y/o aceites naturales, como se describe en la presente memoria, pueden combinarse opcionalmente con los polímeros obtenidos a partir de fuentes no renovables que contienen funcionalidad acrílica o epoxídica u otros grupos colgantes para ajustar o controlar selectivamente las propiedades del material resultante. Un ejemplo de esta propiedad es la densidad de reticulación. Las técnicas basadas en esta estrategia permiten un formulador para adaptar y/o ajustar específicamente las propiedades y características de comportamiento del material del producto final. Esta técnica permite un "equilibrado" particular de las propiedades del material resultante. En tales aplicaciones, se contempla que, preferiblemente, la proporción de material procedente de fuentes renovables es al menos 50% y preferiblemente al menos 75%. Sin embargo, la invención incluye materiales poliméricos que contienen una proporción minoritaria de material procedente de fuentes renovables y una proporción mayoritaria de material procedente de las fuentes no renovables.

Procedimientos de reacción

La reacción entre uno o más aceites y/o grasas naturales epoxidados, y más específicamente entre los ésteres de glicerol y los triglicéridos de origen biológico en la misma, y uno o más (i) alcoholes, (ii) aminas, (iii) aminoalcoholes, o su combinación se realiza preferiblemente a temperaturas elevadas y, opcionalmente, con catalizador(s) para aumentar la velocidad de la reacción. Una vez más, se comprenderá que aunque la descripción en la presente memoria se proporciona generalmente en términos de hacer reaccionar los triglicéridos epoxidados obtenidos a partir de aceites y/o grasas de origen biológico, la invención también incluye el uso de monoglicéridos, diglicéridos, y diversas combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, la reacción se realiza en un reactor y en condiciones de lograr una transformación suficientemente alta para obtener un jarabe revestible. En ciertas realizaciones, el material fluible, relativamente viscoso se deposita después sobre una banda u otro miembro a temperaturas suficientemente elevadas en presencia de un catalizador para acelerar la transformación.

Más específicamente, los diversos adhesivos sensibles a la presión preferidos se pueden formar usando una serie de técnicas de polimerización. Por ejemplo, las reacciones pueden proceder por varias técnicas tales como, pero que no se limitan a la polimerización en masa, polimerización en disolvente, polimerización en base acuosa, y la polimerización en banda. También se contempla que pueden emplearse combinaciones de estas técnicas. También se contempla que una o más de estas técnicas utilicen la polimerización catiónica fotocatalítica para lograr el producto polimérico deseado(s). En muchas aplicaciones se prefiere la polimerización UV. Para la fase de polimerización inicial en el reactor se prefiere la polimerización térmica.

En un procedimiento de polimerización en masa, la polimerización en masa se lleva a cabo mediante la adición de uno o más iniciadores solubles a las grasas o aceites naturales epoxidados en un estado líquido.

Para ciertas aplicaciones y/o técnicas de polimerización, se puede preferir que con respecto a todos los reactivos y agentes distintos de las grasas o aceites epoxidados, que el componente(s) multifuncional constituyan la mayoría. Como se ha señalado anteriormente, uno o más agentes monofuncionales se pueden añadir para controlar o ajustar de otro modo la densidad de reticulación. Sin embargo, si se utiliza un exceso de componentes multifuncionales en

la polimerización de base disolvente en altas concentraciones, entonces puede producirse la gelificación, dando como resultado materiales insolubles que no son fácilmente revestibles y generalmente no adecuados para adhesivos sensibles a la presión. Y por eso, para otras ciertas aplicaciones, se puede preferir que los componentes multifuncionales constituyan una proporción minoritaria. Las proporciones particulares utilizadas para los componentes multifuncionales y otros componentes utilizados en los sistemas de reacción dependen de una serie de factores, que incluyen pero que no se limitan al número de grupos funcionales y al peso molecular de los constituyentes.

En la formación de los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida por polimerización de base acuosa, se forma una emulsión o suspensión, típicamente de gotitas de aceite en una fase continua de agua. La polimerización tiene lugar dentro de las gotitas de aceite. Cuando se utilizan técnicas de polimerización en emulsión o en suspensión, puede ser preferible utilizar tensioactivos y/o estabilizantes estéricos para fomentar la formación de los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida.

Los adhesivos sensibles a la presión preferidos se pueden formar también usando las estrategias de polimerización en banda. En este enfoque, inicialmente se forma una mezcla de reacción relativamente viscosa y después se deposita sobre una banda u otro miembro y la reacción se deja o se fomenta de otro modo para que proceda produciendo de este modo el adhesivo sensible a la presión deseado.

El catalizador particular seleccionado depende de la técnica de polimerización particular y de las propiedades deseadas de los polímeros resultantes. Un ejemplo de un catalizador preferido adecuado para una amplia gama de polimerizaciones es el ácido para-toluensulfónico (PTSA).

En muchas aplicaciones, particularmente se prefiere polimerizar sólo parcialmente la mezcla de reacción y después transferir el material intermedio a una banda, línea, u otra superficie receptora. Una vez apropiadamente depositada o aplicada de otro modo a una superficie o componente de interés, el material se somete a una polimerización adicional para obtener el adhesivo sensible a la presión deseado. Por ejemplo, una mezcla de reacción puede hacerse reaccionar parcialmente para formar un material fluible que tenga una viscosidad que sea apropiada para aplicar el material como un revestimiento sobre una banda. La polimerización parcial se puede realizar por exposición apropiada al calor y/o a la radiación. Después de la administración deseada del material sobre la banda, la polimerización adicional se lleva a cabo tal como por exposición a calor y/o radiación. Por ello, la invención incluye combinaciones de operaciones tales como una polimerización inicial de los componentes en un recipiente para obtener una viscosidad deseada del sistema, seguido de la aplicación del producto intermedio parcialmente polimerizado sobre una superficie de interés, seguido de polimerización adicional del producto mientras está sobre la superficie de interés.

Los adhesivos sensibles a la presión según la invención pueden usarse como adhesivos desmontables o permanentes sobre láminas de papel o película en una variedad de aplicaciones que van desde las etiquetas de uso general, las etiquetas de productos de oficina, las cintas industriales, y las aplicaciones médicas.

Ejemplos representativos

Los siguientes son ejemplos hipotéticos representativos que proporcionan orientación en la formación de los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida.

Ejemplo 1

Un aceite de origen natural epoxidado se combina con cantidades eficaces de alcoholes monohidroxilados y dihidroxilados. Las sustancias reaccionantes se someten a la síntesis con fusión en caliente seguido de curado por calor para producir un adhesivo sensible a la presión de la realización preferida.

Específicamente, el aceite de soja epoxidado, propilenglicol y butanol se combinan en un recipiente de reacción u otro componente. El ácido para-toluensulfónico (PTSA) se puede utilizar como un catalizador. La relación molar de grupos epóxido frente a grupos alcohol es preferiblemente de aproximadamente 1:1,1, respectivamente. Los reactivos se calientan en un reactor sin disolventes y después se aplican a una lámina siliconada. Una lámina de poliéster de 2 mil (0,0508 mm) se coloca sobre la capa de reactivo y la reacción se dejó continuar hasta que los reactivos se hayan reaccionado por completo.

Ejemplo 2

Un aceite epoxidado con un éster o ácido graso epoxidado se hace reaccionar con alcoholes dihidroxilados y monohidroxilados a través de la síntesis con fusión en caliente seguido de curado por calor, como se ha descrito previamente en el Ejemplo 1.

Específicamente, el aceite de soja epoxidado y el éster de ácido linoleico (o el ácido linoleico) epoxidado se combinan con propilenglicol y butanol. El PTSA previamente reseñado se puede utilizar como un catalizador.

Ejemplo 3

Una mezcla de aceites epoxidados se puede hacer reaccionar con uno o más dioles y/o alcoholes monohidroxilados, sometidos a la síntesis con fusión en caliente, y seguido de curado por calor para formar un adhesivo sensible a la presión de la realización preferida.

- 5 Específicamente, el aceite de soja epoxidado y el aceite de oliva epoxidado se hacen reaccionar con propilenglicol y butanol como se ha descrito previamente en el Ejemplo 1. El PTSA se puede utilizar como un catalizador.

Ejemplo 4

- 10 Para formar una mezcla de reacción se puede preparar una mezcla de aceite epoxidado, un alcohol dihidroxilado, un alcohol monohidroxilado y un acrilato. Para formar los adhesivos sensibles a la presión de la realización preferida se puede emplear la síntesis con fusión en caliente seguido de curado de la banda por exposición a la radiación UV.

- 15 Por ejemplo, el aceite de soja epoxidado se puede combinar y hacerse reaccionar con propilenglicol, butanol, y acrilato de hidroxietilo utilizando el PTSA como catalizador, para formar un adhesivo sensible a la presión preferido. Los reactivos se calientan en un reactor sin disolventes. Se añade un fotoiniciador y opcionalmente acrilato multifuncional, y la mezcla resultante se reviste sobre un forro. El revestimiento se cubre con una película de polietileno de 2 milésimas de pulgada y se cura por exposición a UV.

Ejemplo 5

Cualquiera de los Ejemplos 1-4 previamente reseñados puede realizarse utilizando alcoholes de origen biológico, tal como los alcoholes dihidroxilados de origen biológico y/o alcoholes monohidroxilados de origen biológico.

Ejemplo 6

- 20 Un aceite epoxidado se combina y se hace reaccionar con un aminoalcohol y un alcohol monohidroxilado y se somete a la síntesis con fusión en caliente y curado por calor.

Por ejemplo, un aceite de soja epoxidado, 1-amino-2-propanol, y butanol se combinan y se hacen reaccionar como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7

- 25 Cualquiera de los Ejemplos 1-6 descritos anteriormente pueden sintetizarse con cargas tales como sílices en forma hidrófoba o hidrófila, agentes de pegajosidad tal como ésteres de colofonia hidrogenados, y plastificantes para regular la Tg, y las propiedades cohesivas y adhesivas.

Ejemplo 8

- 30 Cualquiera de los Ejemplos 1-6 previamente descritos pueden sintetizarse opcionalmente con compuestos que introduzcan grupos ácido sulfónico, grupos éster fosfato, etc., para regular las propiedades de adherencia.

Ejemplo 9

El Ejemplo 1 se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente adecuado, tal como heptano o tolueno para regular la viscosidad.

Ejemplo 10

- 35 El Ejemplo 1 se puede llevar a cabo en presencia de un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos y agua para hacer una emulsión de base acuosa del adhesivo.

Ejemplo 11

- 40 El Ejemplo 1, con el estabilizante estérico apropiado y niveles relativamente bajos de uno o más tensioactivos adecuados y agua, se pueden preparar en forma de una suspensión de perlas del tamaño de la micra del adhesivo sensible a la presión preferido.

Muchas otras ventajas llegarán a ser evidentes, sin duda, a partir de la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología.

Los detalles adicionales relativos a los adhesivos sensibles a la presión formados a partir de fuentes renovables se exponen en el documento WO 2008/144703.

- 45 Se entenderá que una o más características o componentes cualesquiera de una realización descrita en la presente memoria puede combinarse con una o más características o componentes de otra realización. Por ello, la presente invención incluye cualquiera y todas las combinaciones de componentes o características de las realizaciones

descritas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un adhesivo sensible a la presión, comprendiendo el procedimiento:
proporcionar un aceite o grasa de origen natural epoxidado;
hacer reaccionar el aceite o la grasa de origen natural epoxidado con al menos un agente multifuncional
seleccionado del grupo que consiste en (i) alcoholes, (ii) aminas, (iii) aminoalcoholes, y (iv) combinaciones de los
mismos, para formar de ese modo un adhesivo sensible a la presión .
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde lo dicho que proporciona un aceite o grasa de origen
natural epoxidado se logra mediante
proporcionar una cantidad eficaz de ésteres de glicerol de origen biológico, incluyendo los ésteres de glicerol una
proporción mayoritaria de ácidos grasos de C_8 a C_{22} ; e
incorporar funcionalidad epóxido en al menos una proporción mayoritaria de los ésteres de glicerol, para producir de
ese modo un intermedio de éster de glicerol epoxidado; y
en donde el intermedio de éster de glicerol epoxidado se hace reaccionar con dicho al menos un agente
multifuncional.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde los ésteres de glicerol incluyen al menos uno de los (i)
monoglicéridos, (ii) diglicéridos, (iii) triglicéridos, y (iv) combinaciones de los mismos.
4. El procedimiento de la reivindicación 2 ó 3, en donde los ésteres de glicerol incluyen una proporción
mayoritaria de triglicéridos.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el aceite o grasa de origen
natural se selecciona del grupo que consiste en aceite de soja, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de maíz,
aceite de canola, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de coco, aceite de algodón, aceite de
nuez de palma, aceite de salvado de arroz, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de girasol, aceite de resina,
manteca de cerdo, sebo, aceite de pescado, y combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se seleccionan los alcoholes y
en donde los alcoholes son alcoholes dihidroxilados.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se seleccionan las aminas y las
aminas son diaminas.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se seleccionan los
aminoalcoholes y en donde los aminoalcoholes se seleccionan del grupo que consiste en etanolaminas,
propanolaminas, butanolaminas, pentanolaminas, heptanolaminas, hexanolaminas, aminas basadas en cresol y
fenol, y sus combinaciones.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la reacción se realiza por una
técnica seleccionada del grupo que consiste en (i) de polimerización en masa, (ii) polimerización con disolvente, (iii)
polimerización en base acuosa, (iv) polimerización en banda, y (v) combinaciones de las mismas.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además:
proporcionar un ácido graso epoxidado e incluir el ácido graso epoxidado en la etapa de reacción, y/o
proporcionar un éster graso epoxidado e incluir el éster graso epoxidado en la etapa de reacción, y/o
proporcionar un componente de acrilato e incluir el componente de acrilato en la etapa de reacción, y/o
proporcionar un ácido vinilcarboxílico e incluir el ácido vinilcarboxílico en la etapa de reacción.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el aceite o grasa de origen
natural epoxidado contiene al menos un grupo acrilato.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además:
proporcionar un agente que contiene uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en ácidos
sulfónicos, sulfatos, fosfonatos, y combinaciones de los mismos, e incluir el agente en la etapa de reacción.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además:
proporcionar un material seleccionado del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, metacrilato de

hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, metacrilato de glicidilo, y combinaciones de los mismos, e incluir el material en la etapa de reacción.

14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además:

5 proporcionar un componente obtenido a partir de combustibles fósiles e incluir el componente en la etapa de reacción.

15. El adhesivo sensible a la presión producido por cualquiera de los procedimientos de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.