

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 940**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01)

**A23G 4/06** (2006.01)

**A23G 4/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2012 E 12700917 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2663583**

54 Título: **Composición retirable con microesferas de polímero**

30 Prioridad:

**14.01.2011 US 201161432760 P**

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

**28.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MALLYA, PARKASH y  
LI, XIANG-YA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 554 940 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

Composición retirable con microesferas de polímero

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la síntesis de polímeros y a la formulación de productos. Más particularmente, la presente invención se dirige a fomentar la facilidad de la capacidad de despegar artículos tales como las gomas de mascar usadas.

### Antecedentes de la invención

10 Después de ser usados o procesados, algunos artículos se vuelven pegajosos. La goma de mascar es un ejemplo de un artículo de este tipo. Después de ser mascada y sin una correcta eliminación, la goma se puede encontrar típicamente pegada a las aceras, estructuras de construcción o muebles, por ejemplo. La retirada de la goma mascada de una superficie es a menudo difícil, ya que la goma de mascar forma típicamente hilos y se rompe al despegarla de la superficie, dejando de ese modo una parte de la goma sobre la superficie. Como resultado, la superficie o bien debe ser limpiada o bien deben emprenderse otras iniciativas para retirar la goma. La eliminación inadecuada de la goma de mascar usada se ha convertido en un problema medioambiental tan significativo que  
15 ciertos lugares públicos como escuelas, e incluso países enteros, tal como Singapur, han prohibido la goma de mascar.

20 El documento US 2.740.772 divulga copolímeros de monómeros polimerizables cristalinos de cadena lateral que tienen un grupo sustituyente orgánico cristalizable y que no tienen un grupo sustituyente cristalizable, respectivamente, pero no enseña monómeros polares... siendo seleccionado el monómero polar del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilatos de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-propilenglicol, (met)acrilatos de copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, N,N-dialquilacrilamida, N-vinilpirrolidona, y combinaciones de los mismos.

25 El documento US 4.423.031 describe preparaciones de maquillaje de ojos líquidas o en pasta que contienen, como un agente formador de película, una emulsión acuosa de al menos un copolímero de uno o más acrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de C4 a C18 en la parte del éster y uno o más metacrilatos de alquilo que tienen grupos alquilo de C1 a C4 en la parte del éster. Sin embargo, el documento US 4.423.031 no enseña "un caucho" y no enseña "monómeros polares... siendo seleccionado el monómero polar del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilatos de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-propilenglicol, (met)acrilatos de copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, N,N-dialquilacrilamida, N-vinilpirrolidona, y combinaciones de los mismos".  
30

El documento US 5.601.858 divulga una composición de base de goma de mascar antiadherente que está exenta de grasas, ceras y resinas disolventes de elastómero, y una composición de goma de mascar antiadherente elaborada a partir de la goma base. La goma de mascar resultante es fácilmente retirable de una variedad de superficies.

### Breve compendio de la invención

35 La presente invención se dirige a una composición retirable que comprende:

un componente de caucho; y

un producto de polimerización en suspensión con concentraciones:

- (i) desde 60 % en peso a 100 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen 4-14 átomos de carbono;
- 40 (ii) desde cantidades traza a 40 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen 1-3 átomos de carbono; y
- (iii) desde 0 % en peso hasta 20 % en peso de monómeros polares que se pueden copolimerizar con al menos uno de (i) y (ii), siendo seleccionado el monómero polar del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilatos de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos di-, tri-, tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilatos di-, tri-, tetra- y poli-propilenglicol, (met)acrilatos de copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, N,N-dialquilacrilamida, N-vinilpirrolidona, y combinaciones de los mismos.  
45

La invención también se dirige a un artículo polimérico retirable, como la goma de mascar o base de goma.

### Discusión detallada de la invención

50 La presente invención se refiere a la anterior composición retirable que comprende microesferas de polímero. Los polímeros en microesferas son sintetizados por polimerización en suspensión de monómeros acrílicos y otros monómeros etilénicamente polimerizables. Las composiciones incluyen desde 60 % en peso a 100 % en peso de

- ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen de 4 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen de 4 a 14 átomos carbono incluyen, pero no se limitan a acrilato de etilhexilo (EHA), acrilato de butilo (BA), acrilato de isooctilo (IOA), acrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, y combinaciones de los mismos. Las composiciones también pueden incluir una cantidad traza, o una cantidad positiva, desde 0 % en peso a 40 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen de 1 a 3 átomos de carbono incluyen, pero no se limitan a acrilato de metilo (MA), acrilato de etilo (EA), acrilato de propilo (PA), metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo (EMA), y combinaciones de los mismos. Además, las composiciones pueden incluir también desde 0 % en peso a 20 % en peso de monómeros polares que se pueden copolimerizar con los monómeros indicados anteriormente. Los monómeros polares se seleccionan a partir de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilatos de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-propilenglicol, (met)acrilatos de copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, N,N dialquilacrilamida, N-vinilpirrolidona, y combinaciones de los mismos.
- En general, los polímeros en microesferas pueden contener desde 0 % en peso a 30 % en peso de oligómeros no polimerizables y/o polímeros que están mezclados en las mezclas de monómeros. Los oligómeros y polímeros pueden ser tanto hidrófobos como hidrófilos en la naturaleza. Las microesferas pueden contener también polímeros u oligómeros anfífilos, hidrófilos o hidrófobos añadidos posteriormente para modificar las propiedades de adherencia o de capacidad para ser retirables. Los polímeros u oligómeros pueden ser cualquier tipo de polímero tal como, por ejemplo, al azar, de injerto y/o de bloques.
- Las microesferas pueden contener adicionalmente desde 0 % en peso a 30 % en peso de macromonómeros tales como acrilato de poli(óxido de etileno), etilenobutenos acrilados, poliestireno acrilado, y/u otros materiales similares que se agregan con monómeros y copolimerizados para hacer los polímeros resultantes hidrófilos o hidrófobos, y para alterar las propiedades mecánicas y/o adhesivas de los polímeros. Además de estos macrómeros añadidos, pueden añadirse agentes de pegajosidad adicionales, plastificantes, y/u otros agentes compatibles con los macrómeros indicados para modificar adicionalmente y adaptar selectivamente las propiedades y características de las microesferas de polímero. Además, se pueden añadir plastificantes suplementarios, agentes de pegajosidad y similares para modificar aún más y/o mejorar las propiedades reológicas, la capacidad para ser retirable y/o la compatibilidad de las microesferas. Esto se puede realizar bien antes de la polimerización añadiendo agentes de este tipo con los monómeros de interés o después de la polimerización.
- Las polimerizaciones en suspensión pueden ser iniciadas por un iniciador de radicales libres. Ejemplos de iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo.
- Los sistemas de polimerización en suspensión pueden contener también un tensioactivo o una mezcla de tensioactivos y/o un estabilizador de la suspensión. Ejemplos de tensioactivos y estabilizadores son laurilsulfato de sodio, mono- y dimetil-naftalensulfonato de sodio, polisorbato 60, polisorbato 80, monoestearato de sorbitan, hidroxipropilcelulosa, metiletilcelulosa, pluronics, tetronics, polímeros y copolímeros de etilenglicol y/o propilenglicol, y sus mono- o di-(éteres y ésteres).
- Opcionalmente, las mezclas de polimerización pueden contener tampones y/o electrolitos, tales como sulfato de sodio, fosfato mono-sódico y disódico, y/o acrilato de sodio.
- Opcionalmente, las mezclas de polimerización pueden contener agentes de transferencia de cadena y agentes reticulantes. Las microesferas tienen tamaños de partícula en el intervalo de aproximadamente 5 micrometros a aproximadamente 130 micrometros.
- Los polímeros en microesferas pueden estar parcialmente reticulados y pueden tener contenidos de gel, una cantidad de fracción insoluble en un disolvente dado, tal como tetrahidrofurano (THF) o acetato de etilo, de 30 % en peso a 80 % en peso. En otras palabras, los polímeros en microesferas pueden ser parcialmente solubles en un disolvente dado. Se comprenderá, sin embargo, que la presente invención puede incluir el uso de polímeros en microesferas que tengan contenidos de gel mayores que o menores que estas cantidades.
- En una realización, las microesferas incluyen un núcleo hidrófobo y una superficie hidrófoba. En otra realización, las microesferas tienen un núcleo hidrófobo y una superficie hidrófila. La presente invención incluye otras configuraciones de las microesferas.
- Para aplicaciones en goma de mascar o productos similares, la composición debería ser segura para la ingestión humana si se ingiere accidentalmente. Por ello, el monómero residual debería ser mínimo, y el polímero no debería descomponerse en componentes tóxicos, como define la Food and Drug Administration de los Estados Unidos (U.S.F.D.A.), durante el proceso de mascar en la boca de una persona o en el aparato digestivo. En una realización, las microesferas de polímero se sintetizan a través de polimerización en suspensión de EHA y EMA.
- En una realización, las microesferas se pueden producir en presencia de un tampón proporcionado en una cantidad suficiente para mantener el pH del medio de reacción en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 9,5, y más preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 8.

La pegajosidad y posibilidad de ser retirable de la composición pueden verse afectadas por la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento dinámico de cizalla de las microesferas. Cuando el módulo de almacenamiento dinámico de cizalla es bajo, las microesferas son blandas y pegajosas. Cuando el módulo de almacenamiento dinámico de cizalla es alto, las microesferas han mejorado la resistencia cohesiva, muestran ya típicamente una mayor dureza. El módulo de almacenamiento dinámico de cizalla, por lo tanto, puede ser optimizado para equilibrar el ablandamiento y la resistencia cohesiva del material polimérico. Además, en algunas realizaciones, la temperatura de transición vítrea de las microesferas puede ser de aproximadamente -70 °C a aproximadamente -20 °C medida utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido. Y, la invención puede incluir microesferas que presenten temperaturas de transición vítrea mayores que -20 °C o menores que -70 °C que satisfacen los requisitos de adherencia y capacidad de eliminación.

La presente invención también proporciona una base de goma de mascar. La base de goma incluye un componente de caucho y las microesferas poliméricas descritas en el presente documento. El componente de caucho puede incluir uno o más productos de látex natural, típicamente derivados de chicle, y/o varios materiales de caucho sintético, que pueden estar basados en poliisobutileno. La base de goma de mascar se puede formar en una amplia gama de procedimientos. En una realización, la base de goma se puede fundir a una temperatura de aproximadamente 115 °C y después se filtra. La base de goma puede procesarse adicionalmente por filtrado adicional y procesado tal como por centrifugación. Una vez que se obtiene una base relativamente clara, se añaden ingredientes adicionales. Ejemplos no limitantes de tales ingredientes incluyen azúcar, edulcorantes, jarabe de maíz, glucosa, ablandadores, colorantes alimentarios, aromatizantes, conservantes, y otros agentes conocidos en la técnica. Las microesferas de polímero se pueden incorporar en la base goma durante la adición de uno o más de estos ingredientes. La invención, sin embargo, incluye una técnica en la que las microesferas se incorporan o bien totalmente o en alguna porción de las mismas en una operación separada después o antes de la adición de los ingredientes previamente indicados.

En una realización, el contenido de sólidos de las presentes microesferas en agua puede variar de aproximadamente 20 a aproximadamente 55 por ciento en peso. Las microesferas pueden ser secadas y mezcladas con la otra porción de la base de goma a través de, por ejemplo, un proceso de fusión en caliente. Una vez más, se comprenderá que se pueden utilizar otras técnicas y estrategias para combinar o incorporar, de otro modo, las microesferas en una base de goma u otra base de formulación del producto.

Las microesferas deberían ser incorporadas en la goma de mascar o base de goma en una cantidad eficaz. La expresión "cantidad eficaz" se utiliza en el presente documento para referirse a una cantidad o proporción de las microesferas que dieran como resultado que la goma de mascar o la base goma fuera más fácilmente retirable de una superficie. El límite superior de la cantidad o proporción de las microesferas es tal que el sabor, las características de mascar y/o el atractivo para el consumidor de la goma de mascar no se vean afectadas de forma desfavorable. Aunque no se desea que estén limitadas a ninguna cantidad particular, típicamente, las microesferas se pueden usar en una composición de goma de mascar en una cantidad de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 45 % en peso, y en algunas realizaciones de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, basado en el peso total de la composición de la goma de mascar. La presente invención puede incluir el uso de cantidades mayores que y menores que estos valores indicados.

### Ejemplo

Para formar las microesferas se utilizó un reactor. Se utiliza una hélice con una cuchilla. La envoltura se desconectó del baño y el baño se calienta a 65 °C. A la reacción se añadieron 320 gramos de agua desionizada. Después, se mezclaron 0,79 gramos de fosfato disódico (anhidro) y 3,18 gramos de fosfato monosódico (monohidrato) en el agua con inertización con nitrógeno. A continuación, se mezclaron 198 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 52 gramos de metacrilato de etilo y 1,85 gramos de peróxido de lauroilo hasta que se disolvieron todos los componentes. Sin agitación, se burbujeó nitrógeno al líquido del reactor a través de un tubo de Teflón durante 15 minutos. El tubo se sacó después del líquido. A la mezcla se añadieron, después, 31 gramos de laurilsulfato sódico al 10 % y se utilizaron 40 gramos de agua desionizada (DI) para enjuagar la solución. Después, se fijó una agitación a 400 rpm. Se inició una purga de nitrógeno. Al reactor se le cubrió con una envoltura mantenida a 65 °C. Después de una hora, la temperatura de la envoltura se había elevado a 75 °C y se mantuvo durante tres horas. A continuación, la temperatura de la envoltura se elevó adicionalmente a 85 °C y se mantuvo durante tres horas. La envoltura se enfrió, después, por debajo de 40 °C. El pH final fue de 7,1, el tamaño de partícula fue de 33 micrometros, el contenido de gel fue del 48 %, el contenido de sólidos fue de aproximadamente 40 %, y el monómero residual fue menos que 0,05 %. La temperatura de transición vítrea de las microesferas resultantes fue de -60 °C medida utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido con 5 °C/min de velocidad de calentamiento. Después de la polimerización, la suspensión de base acuosa se puede purificar para eliminar el tensioactivo y otros restos solubles en agua por varios medios tales como diálisis, ultrafiltración o por alguna otra técnica de lavado y purificación conocida en la técnica.

El contenido de gel se midió de acuerdo con el siguiente procedimiento: aproximadamente 50 mg de la muestra se pesaron sobre un papel de filtro de polipropileno de 10 micrometros previamente pesado de Millipore Corporation, Bedford, MA. Se registraron el peso W1 del papel de filtro y el peso W2 con la muestra. El papel de filtro se plegó en forma de media luna y se termoselló alrededor de la periferia para hacer una bolsa de muestra, que después se colocó en un vial de centelleo de 22 ml relleno con tetrahidrofurano (THF). El vial se volteó durante dos días. La

## ES 2 554 940 T3

bolsa de muestra se extrajo, después, del vial, se enjuagó con el mismo disolvente, se puso entre mordazas en una bandeja de metal, y se colocó en un horno a 90 °C durante 3 horas. La muestra se pesó, de nuevo, después del secado y se registró su peso W3. El ensayo se repitió tres veces. El contenido de gel, expresado en % en peso, se calculó basado en la siguiente fórmula:

5

$$\text{Contenido de gel} = (W3 - W1)/W2 \times 100$$

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que puede ser despegada que comprende:  
un componente de caucho; y  
un producto de polimerización en suspensión con concentraciones:
  - 5 (i) desde 60 % en peso hasta 100 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen 4-14 átomos de carbono;
  - (ii) desde cantidades traza hasta 40 % en peso de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes que tienen 1-3 átomos de carbono; y
  - 10 (iii) desde 0 % en peso hasta 20 % en peso de monómeros polares que pueden copolimerizarse con al menos uno de (i) y (ii), siendo el monómero polar seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilatos de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilatos de di-, tri-, tetra- y poli-propilenglicol, (met)acrilatos de copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, N,N-dialquilacrilamida, N-vinilpirrolidona, y combinaciones de los mismos.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1, en donde el éster del ácido (met)acrílico de un alcohol que tiene de 4-14 átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en acrilato de etilhexilo (EHA), acrilato de butilo (BA), acrilato de isooctilo (IOA ), acrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, y combinaciones de los mismos.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el éster del ácido (met)acrílico de un alcohol que tiene de 1-3 átomos de carbono se selecciona del grupo que consiste en acrilato de metilo (MA), acrilato de etilo (EA), acrilato de propilo (PA) , metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo (EMA), y combinaciones de los mismos.
- 20 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la composición tiene un contenido de sólidos desde 20 a 55 por ciento en peso.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dicho componente de caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho natural, caucho sintético, y combinaciones de los mismos.
- 25 6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el contenido de gel del producto, como una medida de la fracción insoluble en un disolvente dado tal como tetrahidrofurano o acetato de etilo, es desde 30 % en peso a 80 % en peso.
7. Un artículo polimérico que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
8. El artículo polimérico según la reivindicación 7, que es una goma de mascar o base de goma.