

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 438**

51 Int. Cl.:

C08F 2/06 (2006.01)

C09J 133/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2013 PCT/EP2013/061071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13182463**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13725691 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2855539**

54 Título: **Adhesivos sensibles a la presión que comprenden resinas acrílicas con funcionalidad de ácido de bajo peso molecular y procedimientos de fabricación y uso de las mismas**

30 Prioridad:

04.06.2012 US 201261655164 P

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

19.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GERST, MATTHIAS;
GROSS, MICHAEL y
GALVAN, RAFAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 438 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 que comprenden resinas acrílicas con funcionalidad de ácido de bajo peso molecular y procedimientos de fabricación y uso de las mismas

Campo de la divulgación

- 5 La presente divulgación se refiere generalmente a resinas acrílicas de bajo peso molecular para su uso en una diversidad de aplicaciones que incluyen, pero sin limitación, aplicaciones de adhesivo sensible a la presión, y procedimientos de preparación de las mismas.

Antecedentes

- 10 Se pueden usar colofonias naturales, por ejemplo, como adherentes en aplicaciones de adhesivo sensible a la presión, en las que aumentan la adhesividad del adhesivo. No obstante, el elevado precio y el suministro limitado de colofonias naturales lleva a la necesidad de disminuir la dependencia de las colofonias naturales. Por consiguiente, el hallazgo de una sustitución apropiada - incluso una sustitución parcial - se comprueba que resulta beneficioso. El documento 2005/152186 desvela composiciones adhesivas que comprenden al menos una resina adherente y al menos un polímero acrílico, en el que la resina de adherente comprende unidades de repetición monoméricas a partir de al menos un monómero aromático y al menos un monómero de acrilato. El documento CN 1429259 desvela composiciones adhesivas sensibles a la presión que comprenden una resina de adherente y una resina de adhesivo. La resina de adherente está basada en un copolímero vinílico que tiene bajo peso molecular, obtenido por medio de polimerización de monómeros vinílicos, por ejemplo, acrilatos de alquilo y ácido acrílico.

Sumario de la divulgación

- 20 En el presente documento, se desvela un adhesivo sensible a la presión como se define en las reivindicaciones y composiciones que comprenden un primer copolímero a partir de monómeros que comprenden un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 80 °C o más; y un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 0 °C o menos, un monómero ácido, y opcionalmente un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos, en el que el primer copolímero procede en ausencia de un regulador de peso molecular y opcionalmente en presencia de un disolvente de reacción, y en el que el primer copolímero tiene un peso molecular medio expresado en peso menor de 10.000 Dalton. En algunas realizaciones, la composición comprende además un segundo copolímero. También se desvela un revestimiento que comprende las composiciones descritas en el presente documento. También se proporcionan etiquetas, películas y cintas que comprenden la composición. En algunas realizaciones, la composición comprende un medio acuoso, que puede incluir opcionalmente amoníaco. Se puede preparar un adhesivo sensible a la presión usando la composición mediante aplicación de la composición a una superficie y secado de la misma.

- 35 Además se desvelan procedimientos de preparación de un copolímero que comprenden polimerizar monómeros que incluyen un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su correspondiente homopolímero de 80 °C o menos; y un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 0 °C o menos, un monómero de ácido, y opcionalmente estireno en ausencia de un regulador de peso molecular, y opcionalmente en presencia de un disolvente de reacción, a una temperatura de polimerización de al menos 150 °C para producir un primer copolímero que tiene un peso molecular medio expresado en peso menor de 10.000 Dalton. En algunas realizaciones, la etapa de polimerización comprende polimerizar en masa los monómeros para producir el primer copolímero. En algunas realizaciones, los procedimientos además comprenden la etapa de mezclar el primer copolímero con un segundo copolímero para producir una mezcla de copolímeros. Las composiciones y procedimientos desvelados se pueden usar, por ejemplo, en aplicaciones de adhesivo sensible a la presión.

Descripción detallada

- 45 En el presente documento se desvelan composiciones que comprenden un primer copolímero procedente de monómeros que comprenden al menos dos monómeros de (met)acrilato específicos, un monómero ácido, y opcionalmente un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos, en el que el primer copolímero procede en ausencia de un regulador de peso molecular y en el que el primer copolímero tiene un peso molecular medio expresado en peso menor de 10.000 Dalton. Las composiciones poliméricas, las formulaciones de revestimiento y los procedimientos para su preparación y uso se desvelan en el presente documento.

- 55 El primer copolímero descrito en el presente documento puede proceder de un 55 % en peso o más de dos o más monómeros de (met)acrilato (por ejemplo, un 65 % en peso o más, 75 % en peso o más, 88 % en peso o más, 85 % en peso o más, 90 % en peso o más, 91 % en peso o más, 92 % en peso o más, 93 % en peso o más, 94 % en peso o más, 95 % en peso o más, 96 % en peso o más, 97 % en peso o más, 98 % en peso o más, o 99 % en peso o más del monómero de (met)acrilato, basado en el peso total de los monómeros. Como se usa en el presente documento, la expresión "monómero de (met)acrilato" incluye monómeros de acrilato, metacrilato, diacrilato y dimetacrilato. En

algunas realizaciones, el monómero de (met)acrilato puede incluir ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono con alcoholes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcoholes C₁-C₂₀, C₁-C₁₂, C₁-C₈, o C₁-C₄).

- 5 Los monómeros de (met)acrilato a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 2-metilheptilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de glicidilo, crotonatos de alquilo, acetato de vinilo, maleato de di-n-butilo, di-octilmaleato, (met)acrilato de acetoactoxifenilo, (met)acrilato de acetoactoxipropilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxi, (met)acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de caprolactona, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de metilpoliglicol, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol y mezclas de los mismos. El primer copolímero procede de dos o más o tres o más monómeros de (met)acrilato. El primer copolímero procede de al menos dos monómeros de (met)acrilato, en los que al menos uno de los monómeros de (met)acrilato tiene una T_g para su correspondiente homopolímero de 80 °C o más (por ejemplo, de 90 °C o más, 100 °C o más, o 105 °C o más) (por ejemplo, metacrilato de metilo) y al menos uno de los monómeros de (met)acrilato tiene una T_g para su correspondiente homopolímero de 0 °C o menos (por ejemplo, -10 °C o menos, -20 °C o menos, -30 °C o menos, -40 °C o menos, o -50 °C o menos) (por ejemplo, acrilato de butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo). En algunas realizaciones, el primer copolímero procede de monómeros de (met)acrilato seleccionados entre acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etil hexilo, diacrilato de 1,6-hexano diol y mezclas de los mismos.

El primer copolímero puede proceder de forma opcional con hasta un 5 % en peso de un monómero adicional de base acrílica. Los monómeros basados en acrilato a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, diacetona (met)acrilamida, n-metilol (met)acrilamida, ureido(met)acrilato y mezclas de los mismos.

- 30 El primer copolímero desvelado en el presente documento puede proceder de forma adicional de un monómero aromático vinílico seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el primer copolímero procede del monómero aromático vinílico en una cantidad de un 0 % a un 60 %. Por ejemplo, el primer copolímero puede proceder de más de un 5 %, más de un 10 %, más de un 15 %, más de un 20%, más de un 25%, más de un 30%, más de un 35%, más de un 40 % o más de un 45 % en peso del monómero aromático vinílico, basado en el peso total de los monómeros, o menos de un 55 %, menos de un 50 %, menos de un 45%, menos de un 40%, menos de un 35%, menos de un 30%, menos de un 25%, menos de un 20%, menos de un 15%, menos de un 10 % o menos de un 5 % en peso del monómero aromático vinílico, basado en el peso total de los monómeros.

- 40 El primer copolímero puede proceder de forma adicional de un monómero ácido. En algunas realizaciones, el primer copolímero procede del monómero ácido en una cantidad de un 0 % a un 15 % en peso del monómero ácido (por ejemplo, más de un 1 % en peso, más de un 2 % en peso, más de un 3 % en peso, más de un 4 % en peso, más de un 5 % en peso, más de un 6 % en peso, más de un 7 % en peso, más de un 8 % en peso, más de un 9 % en peso o más de un 10 % en peso del monómero ácido, o menos de un 15 %, menos de un 13 %, menos de un 11%, menos de un 9%, menos de un 7%, menos de un 5%, menos de un 3 % o menos de un 1 % en peso del monómero ácido), basado en el peso total de los monómeros. Los monómeros de ácido a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, ácidos mono- y di-carboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido dimetacrílico, ácido etilacrílico, ácido alilacético, ácido vinilacético, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico, ácido metilomalónico, ácido citracónico y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los monómeros ácidos para su uso en el primer copolímero descrito en el presente documento están seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, (met)acrilato de fosfoetilo, ácido acril amido 2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinil sulfónico y sulfonato de vinilo.

- 55 La cantidad de funcionalidad de ácido en el primer copolímero se puede describir por medio del número de ácido, que es una medida de la cantidad de grupos de ácido carboxílico. El número de ácido es la masa (en miligramos) de hidróxido de potasio requerida para neutralizar un gramo del compuesto químico o mezcla de compuestos. El número de ácido se puede medir por medio de cualquier procedimiento de valoración apropiado usado por los expertos comunes en la técnica. En algunas realizaciones, el número de ácido del primer copolímero puede ser de 35 a 85 (por ejemplo, de 35 a 45, de 45 a 55, de 55 a 65, de 65 a 75, o de 75 a 85). En algunas realizaciones, el número de ácido del primer copolímero es 85 o menos (por ejemplo, 65 o menos, o 45 o menos).

- 60 El primer copolímero descrito en el presente documento tiene un peso molecular medio expresado en peso bajo. Por ejemplo, el primer copolímero descrito en el presente documento puede tener un peso molecular medio expresado

en peso menor de 10.000 Dalton (por ejemplo, menor de 9.500 Dalton; menor de 9.000 Dalton; menor de 8.500 Dalton; o menor de 8.000 Dalton). En algunas realizaciones, el primer copolímero descrito en el presente documento tiene un peso molecular medio expresado en peso de 1.500 Dalton a 9.000 Dalton. En algunas realizaciones, el primer copolímero descrito en el presente documento tiene un peso molecular medio expresado en peso de 2.000 Dalton a 7.000 Dalton.

El primer copolímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) como una T_g medida. La T_g teórica se calcula usando la Ecuación de Fox. La T_g medida se mide usando la temperatura de punto medio empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC) como se describe, por ejemplo, en ASTM 3418/82. En algunas realizaciones, la T_g teórica es mayor que la T_g medida. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los inventores piensan que la T_g medida es menor que la T_g teórica porque el peso molecular del primer copolímero (es decir, menor de 10.000 Dalton) afecta a la T_g medida. La Ecuación de Fox asume el peso molecular infinito del copolímero resultante. En algunas realizaciones, el primer copolímero tiene un T_g medido menor de 50 °C (por ejemplo, menor de 40 °C, menor de 30 °C, menor de 20 °C, menor de 10 °C, menor de 0 °C, menor de -10 °C, menor de -20 °C, menor de -30 °C, menor de -40 °C, menor de -50 °C o menor de -60 °C). En algunas realizaciones, el primer copolímero tiene un T_g medido menor de -100 °C a 50 °C (por ejemplo, menor de -70 °C a 20 °C, de -50 °C a 10 °C, o de -40 °C a 0 °C). En algunas realizaciones, el primer copolímero tiene un T_g teórico mayor de -30 °C (por ejemplo, mayor de -20 °C, mayor de -10 °C, o mayor de 0 °C). A menos que se especifique lo contrario, la T_g que se menciona en el presente documento hace referencia a la T_g medida.

El primer copolímero se puede fabricar de acuerdo con cualquier procedimiento de polimerización de alta temperatura conocido en la técnica. Dichos procedimientos de polimerización de alta temperatura incluyen, aunque sin limitación, polimerización en masa y polimerización en suspensión-masa. En algunas realizaciones, la etapa de polimerización es una polimerización en masa (o en volumen). El primer copolímero se puede producir por medio de introducción continua en un reactor de la mezcla de monómeros, opcionalmente un iniciador de polimerización, y opcionalmente un disolvente de reacción. La temperatura de polimerización puede ser de al menos 150 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de polimerización es de al menos 165 °C (por ejemplo, al menos 180 °C, al menos 195 °C o al menos 210 °C). El tiempo de residencia puede ser cualquier cantidad de tiempo suficiente para producir un polímero con las propiedades deseadas (por ejemplo, un valor de ácido y una temperatura de transición vítrea) así como un peso molecular medio expresado en peso de la resina (Mw). En algunas realizaciones, el tiempo de reacción (residencia) es de 5 a 30 minutos (por ejemplo, 7-25 minutos, 9-20 minutos o 11-15 minutos). La mezcla de reacción puede extraerse de forma continua del reactor y el copolímero resultante se puede aislar mediante el uso de un equipo de desvolatilización que opera a presión reducida (es decir, vacío). La reacción se puede llevar a cabo en cualquier reactor apropiado que se pueda usar para la polimerización. Los reactores a modo de ejemplo que se pueden usar incluyen, aunque sin limitación, reactores de tanque agitados de forma continua, reactores tubulares, reactores de bucle o extrusores reactivos.

El primer copolímero se puede combinar de forma adicional con un segundo copolímero para formar una mezcla de copolímeros. En algunas realizaciones, el segundo copolímero incluye un polímero adhesivo tal como un copolímero acrílico, un copolímero acrílico de estireno o un copolímero de estireno-butadieno. Los monómeros primarios a modo de ejemplo para el polímero adhesivo incluyen, aunque sin limitación, ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono con alcoholes que tienen de 1 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, con alcoholes C_1 - C_{20} , C_1 - C_{12} , C_1 - C_8 , o C_1 - C_4) tales como acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y mezclas de los mismos; y butadieno (en el caso de copolímeros de estireno-butadieno). Los co-monómeros a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, estireno, acetatos de vinilo, acrilatos de hidroxialquilo, ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -monoetilénicamente insaturados como se ha descrito anteriormente (por ejemplo, (met)acrilato de metilo), monómeros de ácido tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo, monómeros opcionales adicionales y mezclas de los mismos.

El segundo copolímero puede tener tanto una T_g teórica como una T_g medida. La T_g teórica se calcula usando la Ecuación de Fox. La T_g medida se mide usando la temperatura de punto medio empleando calorimetría de barrido diferencial (DSC) como se describe, por ejemplo, en ASTM 3418/82. Para aplicaciones de adhesivo sensible a la presión, la composición de monómero del polímero adhesivo con frecuencia se escoge de forma que la T_g medida de la composición polimérica se menor de 0 °C, por ejemplo, menor de -10 °C, menor de -20 °C, menor de -30 °C, o menos de -40 °C. En algunas realizaciones, los monómeros o polímeros se pueden proporcionar en forma de dispersiones poliméricas acuosas y pueden incluir tensioactivos, coloides protectores y similares, como se comprende por parte de los expertos en la materia. El contenido de sólidos puede variar de, por ejemplo, un 50 % a un 70 %. Las dispersiones de copolímeros de base de acrilato disponibles comercialmente y apropiadas incluyen, aunque sin limitación, determinados productos de BASF SE comercializados con el nombre comercial ACRONAL® (por ejemplo, ACRONAL® V215, ACRONAL® V210, o ACRONAL® A220, siendo todos ellos dispersiones de copolímeros acrílicos que tiene una T_g medida de aproximadamente -45 °C a aproximadamente -40 °C). Las dispersiones de copolímeros adhesivos de base de estireno/butadieno disponibles comercialmente y apropiadas incluyen, aunque sin limitación, determinados productos de BASF SE comercializados con el nombre comercial BUTOFAN® (por ejemplo, BUTOFAN® NS 166, una dispersión de copolímero de estireno-butadieno que tiene un T_g medida de aproximadamente -40 °C).

En algunas realizaciones, el segundo copolímero tiene una T_g medida menor de 0 °C (por ejemplo, menor de -10 °C, menor de -20 °C, menor de -30 °C, menor de -40 °C, menor de -50 °C o menor de -60 °C). En algunas realizaciones, la T_g medida del primer copolímero es más elevada que la T_g medida del segundo copolímero. Por ejemplo, el primer copolímero puede tener una T_g medida que es de 5 °C o más, 10 °C o más, 15 °C o más, 20 °C o más, 25 °C o más, 30 °C o más, 35 °C o más, 40 °C o más, 45 °C o más, o 50 °C o más que la T_g medida del segundo copolímero.

En algunas realizaciones, se proporciona una composición polimérica (por ejemplo, un adhesivo sensible a la presión) que incluye el primer copolímero y el segundo copolímero, de forma que el segundo copolímero está presente en una cantidad de un 50 % a un 95 % (por ejemplo de un 60 % a un 95 %, o de un 70 % a un 90 %) en peso de la cantidad total del primer copolímero y el segundo copolímero.

En algunas realizaciones, se añade una base al primer copolímero o a una composición polimérica que incluye el primer copolímero para neutralizar los grupos ácidos o al menos una parte de los grupos ácidos presentes en el primer copolímero. Por ejemplo, la base se puede proporcionar en un medio acuoso y el primer copolímero puede añadirse a la base en el medio acuoso. Como resultado de ello, el primer copolímero se puede disolver en el medio acuoso para producir una solución o se puede dispersar de forma fina en el medio acuoso para formar una dispersión. El primer copolímero al menos parcialmente neutralizado en el medio acuoso puede combinarse posteriormente con el segundo copolímero, que puede proporcionarse como dispersión acuosa. Las bases a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, hidróxido de sodio, amoníaco (hidróxido de amonio) o una alcohol amina (por ejemplo, trietanol amina). En algunas realizaciones, se añade una cantidad suficiente de la base (por ejemplo, amoníaco) en una cantidad mayor que la cantidad necesaria para neutralizar los grupos ácidos presentes en el primer copolímero. Por ejemplo, la base se puede proporcionar en una cantidad de un 105 % o más, 110 % o más o 115 % o más de la cantidad necesaria para neutralizar los grupos ácidos presentes en el primer copolímero. En algunas realizaciones, el grado de neutralización del primer copolímero es menor de un 100 % (por ejemplo, menor de un 80 %, menor de un 60 %, menor de 40 °C o menor de 20 °C). En algunas realizaciones, se añade la base al primer copolímero o una composición polimérica que incluye el primer copolímero hasta que el pH alcanza un valor de 6 a 9 (por ejemplo, de 6,5 a 8,5, de 7 a 8).

Los revestimientos pueden estar formados a partir de las composiciones poliméricas desveladas en el presente documento. Por ejemplo, el primer copolímero puede estar al menos parcialmente neutralizado y se puede combinar con el segundo copolímero opcional y uno o más aditivos para formar una composición de revestimiento. Los aditivos a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, espesantes, coadyuvantes de humectación, desespumantes, adherentes, agentes de reticulación (por ejemplo, sales metálicas o agentes de acoplamiento de silano tales como glicidoxialquil alcoxisilanos), cargas (por ejemplo, tiza o carbonato de calcio), pigmentos, colorantes o mezclas de los mismos. Los revestimientos formados a partir de la composición de revestimiento se pueden usar en una diversidad de aplicaciones, tales como aplicaciones de adhesivos (por ejemplo, como adhesivos sensibles a la presión o adhesivos para pavimentos). El revestimiento se puede aplicar a una superficie y se puede secar para producir un revestimiento de adhesivo sensible a la presión.

Los adherentes a modo de ejemplo (resinas adherentes) incluyen, aunque sin limitación, resinas naturales, tales como colofonias y sus derivados formados por medio de desproporción o isomerización, polimerización, dimerización y/o hidrogenación. En algunas realizaciones, las resinas adherentes pueden estar presentes en forma de sal (con, por ejemplo, contraiones monovalentes o polivalentes (cationes)) o en forma esterificada. Los alcoholes usados para la esterificación pueden ser monohídricos o polihídricos. Los alcoholes a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propantol y pentaeritritol.

Las resinas adherentes de hidrocarburo a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, resinas de cumarona-indeno, poli(resinas de terpeno) y resinas de hidrocarburo basadas en compuestos CH saturados tales como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno y viniltolueno.

En algunas realizaciones, las resinas adherentes proceden de colofonias naturales. En algunas realizaciones, las resinas adherentes son colofonias modificadas por vía química. En algunas realizaciones, las colofonias comprenden ácido abiético o derivados de ácido abiético.

Los coadyuvantes de humectación a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de alquifenol, ácido sulfosuccínico y sus ésteres alquílicos, etoxilatos de nonilfenol, polioxietilenos/-propileno o dodecilsulfonatos de sodio. En algunas realizaciones, el coadyuvante de humectación está presente en una cantidad de 0,05 partes en peso a 5 partes en peso (por ejemplo, de 0,1 a 3 partes en peso) por cada 100 partes en peso del polímero (sólidos). Los coadyuvantes comercialmente disponibles apropiados incluyen, aunque sin limitación, productos de BASF SE comercializados con el nombre comercial LUMITEN® (por ejemplo, LUMITEN® I-SC).

Los adhesivos sensibles a la presión formados a partir de los revestimientos desvelados en el presente documento pueden usarse en diversos artículos de fabricación incluyendo, pero sin limitación, etiquetas, láminas o cintas. El adhesivo sensible a la presión puede aplicarse directamente o indirectamente (por medio del procedimiento de transferencia) a un sustrato por medio de técnicas comunes de revestimiento que incluyen, pero sin limitación,

laminado, revestimiento con cuchillas, o dispersión. Los sustratos a modo de ejemplo incluyen, aunque sin limitación, papel o películas poliméricas tales como las que comprenden polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliamida o un metal. El agua se puede retirar, por ejemplo, mediante secado a 50-150 °C. En algunas realizaciones, el adhesivo sensible a la presión se aplica a etiquetas de papel. Antes o después de haber aplicado el adhesivo, los sustratos se pueden cortar para proporcionar cintas, etiquetas o láminas. Para un uso posterior, el lado revestido de los sustratos se puede revestir con papel desprendible (por ejemplo, papel siliconizado).

Los artículos auto-adhesivos que usan las resinas acrílicas de bajo peso molecular de la presente divulgación pueden tener propiedades comparativas a los artículos auto-adhesivos preparados únicamente a partir de adherentes basados en colofonias naturales incluyendo, pero sin limitación, cohesión y adhesión similares o mejoradas. Se pueden obtener propiedades comparables incluso cuando las dispersiones o los adhesivos sensibles a la presión comprenden aditivos tales como coadyuvantes de humectación.

La resistencia a la cizalladura es una medida de cohesión, y puede adivinarse por medio del procedimiento descrito en Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N°. 8. En algunas realizaciones, la resistencia a la cizalladura de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento es comparable a, o mejor que, la de la formulación de revestimiento preparada únicamente a partir de adherentes basados en colofonias naturales. En algunas realizaciones, la resistencia a la cizalladura de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento es al menos 4 horas (por ejemplo, al menos 10 horas, al menos 20 horas, al menos 30 horas o al menos 40 horas), lo cual mide el tiempo que tarda el enlace creado por el adhesivo en romperse en las condiciones de ensayo descritas en FTM N°. 8. Por ejemplo, la resistencia a la cizalladura puede ser de 4 horas a 150 horas. Cuanto más largo sea el periodo de tiempo hasta que se produce la ruptura del enlace, mayor es la medida de resistencia de cizalladura, lo que a su vez es una medida de la cohesión.

La resistencia al despegado es una medida de adhesión, y puede adivinarse por medio del procedimiento descrito en Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N°. 1. La resistencia al despegado se puede medir a diferentes intervalos de tiempo de contacto. En algunas realizaciones, la resistencia al despegado se mide tras un minuto (por ejemplo, después de 1 minuto, después de 20 minutos o después de 24 horas). En algunas realizaciones, la resistencia al despegado de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento es comparable a, o mejor que, la de la formulación de revestimiento preparada únicamente a partir de adherentes basados en colofonias naturales. En algunas realizaciones, la resistencia al despegado de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento tras un minuto de tiempo de contacto es de al menos 3,5 Newton por cada 2,5 cm (por ejemplo, al menos 4 N/2,5 cm, al menos 5 N/2,5 cm, 6 N/2,5 cm, al menos 8 N/2,5 cm, al menos 9 N/2,5 cm, al menos 10 N/2,5 cm, al menos 11 N/2,5 cm o al menos 12 N/2,5 cm), que mide la fuerza necesaria para despegar una tira tratada con la formulación de revestimiento a partir de un panel de ensayo en las condiciones descritas en FTM N°. 1. Por ejemplo, la resistencia al despegado de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento tras un minuto de tiempo de contacto puede ser de 3,5 N/2,5 cm a 13,5 N/2,5 cm. Cuanto mayor sea el valor de resistencia de despegado, mayor es la adhesión. En algunas realizaciones, la resistencia al despegado de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento tras veinte minutos de tiempo de contacto es de al menos 3,5 N/2,5 cm (por ejemplo, al menos 4 N/2,5 cm, al menos 6 N/2,5 cm, 8 N/2,5 cm, al menos 10 N/2,5 cm, al menos 12 N/2,5 cm, o al menos 14 N/2,5 cm). Por ejemplo, la resistencia al despegado de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento tras un minuto de tiempo de contacto puede ser de 5 N/2,5 cm a 18 N/2,5 cm.

Las mediciones de adherencia de bucle mide la adherencia de la formulación de revestimiento, o la fuerza de atracción entre la superficie del adhesivo y el sustrato. La medición de adherencia de bucle se puede adivinar por medio del procedimiento descrito en el Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N°. 9. Cuanto mayor sea la medición de adherencia de bucle, mayor es la adherencia del material. En algunas realizaciones, la adherencia de la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento es comparable o mejor que la de una formulación de revestimiento preparada únicamente a partir de adherentes basados en colofonias naturales. En algunas realizaciones, la formulación de revestimiento desvelada en el presente documento tiene una medición de adherencia de bucle de al menos 1,5 N/2,5 cm (por ejemplo, al menos 2,5 N/2,5 cm, al menos 3 N/2,5 cm, al menos 3,5 N/2,5 cm, al menos 4 N/2,5 cm, al menos 4,5 N/2,5 cm, o al menos 5 N/2,5 cm). Por ejemplo, la medición de adherencia de bucle puede ser de 1,5 N/2,5 cm a 6,5 N/2,5 cm.

De manera diferente a los ejemplos, o donde se aprecie lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben comprenderse como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos explicados en la memoria descriptiva y ligados a las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que se desean obtener por medio de la presente divulgación. Al final, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debería interpretar a la luz del número de dígitos significativos y enfoques de redondeo comunes.

A modo de ilustración no limitante, a continuación se proporcionan ejemplos de determinadas realizaciones de la presente divulgación.

Ejemplos**Síntesis de Resina Acrílica (Estireno) con Funcionalidad de Ácido**

5 El primer copolímero se produjo por medio de introducción continua en un reactor de la mezcla de monómeros (ácido acrílico, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etil hexilo, estireno y/o diacrilato de 1,6-hexano diol), un iniciador de polimerización (peróxido de butilo di-terciario); y un disolvente de reacción (isopropanol). Se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de polimerización como se explica en la Tabla 1 para el tiempo de residencia proporcionado. La mezcla de reacción se extrajo de forma continua del reactor y el copolímero resultante se aisló mediante el uso de un equipo de desvolatilización que operaba a presión reducida (es decir, vacío). Los valores de T_g medida presentados en la Tabla 1 se determinaron por medio de DSC. Los componentes poliméricos se proporcionan en base en peso.

10

Tabla 1. Características Globales de las Resinas Usadas en el Primer Copolímero de las Muestras A-R

| Muestra | A | B | C | D | E | F | G |
|--|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| Ácido acrílico | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 4,3 |
| Acrilato de butilo | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 45,0 | 45,0 | 45,0 | 80,3 |
| Metacrilato de metilo | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 0,0 |
| Diacrilato de 1,6-hexano diol | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,4 |
| Isopropanol | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Peróxido de butilo di-terciario | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Temperatura de Reacción (°C) | 190 | 200 | 210 | 190 | 200 | 210 | 215** |
| Tiempo de residencia (min.) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12** |
| Peso Molecular Medio Expresado en Peso | 4867 | 3991 | 3199 | 4891 | 3985 | 2794 | 5930 |
| % de No Volátiles | 98,1 | 97,8 | 97,1 | 98,7 | 97,8 | 97,5 | 96,6 |
| T_g medida (°C) | -10,2 | -17,5 | -21,9 | 0,5 | -0,6 | 2,5 | -60,3 |
| Número de ácido | 40,6 | 40,5 | 40,5 | 79,9 | 79,7 | 79,9 | 36,6 |

** Los inventores piensan que la temperatura de reacción fue de 215 °C y el tiempo de residencia fue de 12 minutos para la Muestra G.

| Muestra | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Acrilato de 2-etil hexilo | 0,0 | 0,0 | 11,1 | 0,0 | 27,8 | 27,8 | 55,6 | 55,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ácido acrílico | 5,6 | 11,1 | 11,1 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 |
| Acrilato de butilo | 55,6 | 61,1 | 61,1 | 66,7 | 27,8 | 27,8 | 0,0 | 0,0 | 55,6 | 55,6 | 61,1 |
| Metacrilato de metilo | 38,9 | 27,8 | 16,7 | 27,8 | 38,9 | 38,9 | 38,9 | 38,9 | 22,2 | 0,0 | 30,0 |
| Estireno | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 16,7 | 38,9 | 0,0 |
| Diacrilato de 1,6-hexano diol | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,3 |
| Isopropanol | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,0 |
| Peróxido de butilo di-terciario | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Temperatura de Reacción (°C) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 195 | 190 | 185 | 200 | 205 | 215 |

(continuación)

| Muestra | H | I | J | K | L | M | N | O | P | Q | R |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tiempo de residencia (min.) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Peso Molecular Medio Expresado en Peso | 1809 | 1967 | 1919 | 1797 | 1713 | 1783 | 2181 | 2373 | 2046 | 2434 | 1736 |
| Peso Molecular Medio Expresado en Peso | 4073 | 4610 | 5608 | 4551 | 3734 | 4151 | 5185 | 6287 | 5213 | 6585 | 5278 |
| % de No Volátiles | 97,5 | 97,9 | 97,5 | 97,5 | 97,1 | 97,0 | 96,9 | 97,1 | 97,6 | 98,1 | 96,3 |
| T _g medida (°C) | -17 | -12 | -25 | -28 | -23 | -18 | -24 | -20 | -9 | 6 | -23 |
| Número de ácido | 42,3 | 81,4 | 78,4 | 39,7 | 40,9 | 41,1 | 41,8 | 40,7 | 40,4 | 39,3 | 40,7 |

Preparación de Adhesivo

5 Se prepararon los adhesivos de los Ejemplos 1-18 y 20 y ejemplo comparativo 19 de la misma forma. Se calentaron las resinas acrílicas (estireno) descritas en la Tabla 1 durante 1 hora en un horno de secado a 100 °C para garantizar baja viscosidad y se transfirieron a un recipiente que se había precalentado a 80 °C. Se añadió una cantidad calculada de solución acuosa de amoníaco, bajo agitación continua, en 30 minutos. Se calculó la cantidad de amoníaco para cada resina con el fin de neutralizar su contenido de ácido acrílico hasta un 110 % dando como resultado un valor de pH de 7,5-8. Finalmente, se añadió el segundo copolímero (por ejemplo, dispersión copolimérica de adhesivo ACRONAL® V215) al primer copolímero o colofonia-éster durante una hora a 80 °C. El producto de mezcla tuvo una relación de peso seco del segundo copolímero con respecto al primer copolímero o colofonia-éster de 80:20 y un contenido de sólidos de aproximadamente un 55 %. El Ejemplo 19 incluye solo el segundo copolímero, sin adición del primer copolímero o éster de colofonia. La Tabla 2 muestra la formulación para todos los ejemplos.

15

Tabla 2. Formulaciones para los Ejemplos 1-18 y 20 y *: Ejemplo comparativo 19

| Ejemplo | Segundo Copolímero | Relación en Peso Seco (s/s) | Primer Copolímero o Colofonia-Éster | Aditivos (s/s) |
|---------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 1 | ACRONAL® V215 | 80:20 | B | N/A |
| 2 | ACRONAL® V215 | 80:20 | A | N/A |
| 3 | ACRONAL® V215 | 80:20 | F | N/A |
| 4 | ACRONAL® V215 | 80:20 | E | N/A |
| 5 | ACRONAL® V215 | 80:20 | D | N/A |
| 6 | ACRONAL® V215 | 80:20 | C | N/A |
| 7 | ACRONAL® V215 | 80:20 | G | N/A |
| 8 | ACRONAL® V215 | 80:20 | H | + 0,5 % LUMITEN® ISC |

(continuación)

| Ejemplo | Segundo Copolímero | Relación en Peso Seco (s/s) | Primer Copolímero o Colofonia-Éster | Aditivos (s/s) |
|---------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 9 | ACRONAL® V215 | 80:20 | I | + 0,5 % LUMITEN® ISC |
| 10 | ACRONAL® V215 | 80:20 | K | + 0,5 % LUMITEN® ISC |
| 11 | ACRONAL® V215 | 80:20 | L | + 0,5 % LUMITEN® ISC |
| 12 | ACRONAL® V215 | 80:20 | N | + 0,5 % LUMITEN® ISC |
| 13 | ACRONAL® V215 | 80:20 | O | + 0,5 % LUMITEN® ISC |
| 14 | ACRONAL® V215 | 80:20 | P | + 0,5 % LUMITEN® ISC |

Procedimientos de Ensayo y Ensayo de Rendimiento

5 Después de enfriar a temperatura ambiente, se sometió a ensayo el rendimiento de las composiciones preparadas en los Ejemplos 1-20 en cuanto a propiedades adhesivas sensibles a la presión. Se formularon de forma adicional los Ejemplos 8-20 con 0,5 % LUMITEN® I-SC (un coadyuvante de humectación de éster sulfosuccínico disponible en BASF Corporation) antes de la preparación de las tiras de ensayo para garantizar una buena aptitud de revestimiento sobre papel siliconizado. Los procedimientos adoptados para cada Ejemplos son los siguientes.

Preparación de las Tiras de Ensayo

10 Se aplicaron las composiciones usando una barra de revestimiento en una capa fina a un papel siliconizado comercial (LAUFENBERG SILIKONPAPIER NSA 1370) y se secó en un horno de secado a 90 °C durante 3 minutos. Se escogió la altura de separación de la barra de revestimiento para proporcionar una aplicación de 18 g/m² para el polímero seco (es decir, adhesivo sensible a la presión). Se obtuvo un laminado colocando un material de reserva de cara de etiqueta de papel no imprimado (HERMA ETIKETTENPAPIER 75 g/m²) sobre el polímero seco y sometiendo a laminado de manera firme usando un rodillo manual. El laminado de película producido de esta forma se cortó en tiras de 25 cm de largo y 2,5 cm de ancho. Antes del ensayo, se almacenaron esas tiras durante al menos 16 horas a 23 °C y un 50 % de humedad atmosférica relativa.

Ensayo de Resistencia de Cizalladura

20 Una vez retirado el papel siliconizado, se unió la respectiva tira de ensayo al borde del panel de ensayo de acero inoxidable para proporcionar un área de 6,25 cm². Diez minutos después de la unión, se ajustó un peso de un kilogramo al extremo de proyección de la película y se suspendió el panel de ensayo en sentido vertical en una cámara que tenía una temperatura constante de 23 °C y una humedad atmosférica relativa de 50 %. El tiempo necesario para unir la ruptura bajo la influencia del peso es una medida de la resistencia de cizalladura, lo que a su vez es una medida de la cohesión. Cuanto más largo sea el período de tiempo hasta que se produce la ruptura del enlace, mayor es la cohesión. Se llevaron a cabo tres determinaciones independientes para cada polímero. Los valores presentados en la Tabla 3 son valores medios de las tres determinaciones. El procedimiento de ensayo de resistencia de cizalladura corresponde esencialmente al Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N°. 8, que se incorpora por referencia en el presente documento. El procedimiento de ensayo del presente documento difiere de FTM N°. 8 en que se usó un panel de ensayo de acero inoxidable en lugar de vidrio (como se sugiere por medio de FTM N°. 8).

Ensayo de Resistencia al Despegado

35 Una vez retirado el papel siliconizado, se unió una tira de ensayo a un panel de ensayo de cartón a 23 °C y 50 % de humedad atmosférica relativa. Transcurrido un tiempo de contacto predeterminado como se indica en la Tabla 3, se despegó la tira del panel de ensayo con un ángulo de 180° y a una velocidad de 300 mm por minuto usando una máquina de ensayo de tracción. La fuerza necesaria para hacerlo es una medida de la adhesión. Se designa como resistencia de despegado y se presenta en Newton por cada 2,5 cm (N/2,5 cm). Cuanto mayor es el valor de resistencia al despegado, mayor es la adhesión. Se llevaron a cabo dos determinaciones independientes para cada polímero. Los valores presentados en la Tabla 3 son valores medios de las dos determinaciones. El procedimiento de ensayo de resistencia al despegado corresponde esencialmente al Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N°. 1,

que se incorpora por referencia en el presente documento. El procedimiento de ensayo usado en el presente documento difiere de FTM N.º 1 en que se usó el panel de ensayo de cartón en lugar de vidrio (como se sugieren por parte de FTM N.º), se usaron las dos repeticiones en lugar de tres repeticiones (como se sugiere por medio de FTM N.º 1) y se usaron tiempos de residencia de 1 minuto a 20 minutos en lugar de 20 minutos y 24 horas (como se sugiere en FTM N.º. 1).

Medición de Adherencia de Bucle

Se llevaron a cabo las mediciones de adherencia de bucle en una máquina de tracción. En este ensayo, se forma el papel de etiqueta revestida de adhesivo de dimensión 25 cm x 2,5 cm para dar lugar a un bucle, se pone en contacto el lado revestido con la superficie de ensayo (cartón) y se lleva a cabo una medición de la fuerza máxima (N/2,5 cm) necesaria para la retirada inmediatamente después de establecerse el contacto. Los valores presentados en la Tabla 3 son valores medios de las dos determinaciones independientes. El procedimiento de ensayo de adherencia de bucle corresponde esencialmente al Procedimiento de Ensayo Final (FTM) N.º. 9, que se incorpora por referencia en el presente documento. El procedimiento de ensayo del presente documento difiere de FTM N.º. 9 en que se usó el panel de ensayo de cartón en lugar de vidrio (como se sugiere por medio de FTM N.º. 9).

Tabla 3. Resultados de Ensayo para los Ejemplos 1-18 y 20 y *: Ejemplo comparativo 19

| Ejemplo | Adherencia de Bucle [N/ 2,5 cm] | Resistencia de cizalladura [horas] | Resistencia al despegado tras 1 minuto de tiempo de contacto [N/2,5 cm] | Resistencia al despegado tras 20 minutos de tiempo de contacto [N/2,5 cm] |
|---------|---------------------------------|------------------------------------|---|---|
| 1 | 4,3 | 66,3 | 7,7 | 10,2 |
| 2 | 3,8 | 138,0 | 5,7 | 8,1 |
| 3 | 3,9 | 39,7 | 11,2 | 14,0 |
| 4 | 2,5 | 53,5 | 10,4 | 16,2 |
| 5 | 1,8 | 92,2 | 5,5 | 7,6 |
| 6 | 4,6 | 23,1 | 11,1 | 15,5 |
| 7 | 2,9 | 4,5 | 4,1 | 5,3 |
| 8 | 4,0 | 40,5 | 11,5 | 14,2 |
| 9 | 5,1 | 43,9 | 11,1 | 13,7 |
| 10 | 5,0 | 17,4 | 10,8 | 13,4 |
| 11 | 5,3 | 23,7 | 11,9 | 14,3 |
| 12 | 5,2 | 26,2 | 12,2 | 14,1 |
| 13 | 4,5 | 25,4 | 10,8 | 14,1 |
| 14 | 3,5 | 57,3 | 11,2 | 13,4 |
| 15 | 1,7 | 76,8 | 6,9 | 8,7 |
| 16 | 4,2 | 24,7 | 11,8 | 14,7 |
| 17 | 4,6 | 30,1 | 12,7 | 14,4 |
| 18 | 5,3 | 25,9 | 11,7 | 14,2 |
| 19 * | 5,6 | 73,4 | 5,7 | 14,3 |
| 20 | 5,9 | 47,9 | 12,5 | 14,2 |

Los resultados de la Tabla 3 demuestran una ventaja en cuanto a resistencia al despegado de tiempo reducido para las formulaciones que usan el primer copolímero, cuando se comparan con una formulación comparativa (Ejemplo comparativo 19) sin el primer copolímero. También queda demostrado que la resistencia al despegado de tiempo reducido para muchos de los ejemplos es comparable a, o en algunos casos mejor que, la resistencia al despegado obtenida usando un adherente basado en colofonia (Ejemplo 20). La resistencia al despegado final alcanza un valor similar a los adhesivos preparados sin el uso de adherentes. Esto resulta cierto si el adherente usado es el primer copolímero descrito en el presente documento o un adherente basado en colofonia.

También se muestra en la Tabla 3, que los primeros copolímeros descritos en el presente documento pueden

conferir propiedades bien equilibradas a las formulaciones adhesivas sensibles a la presión finales. Además de los valores elevados de resistencia al despegado con tiempos de contacto reducidos, los valores de resistencia a la cizalladura mayores de 20 horas indican buena cohesión.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo sensible a la presión, que comprende:
 - un primer copolímero procedente de monómeros que comprenden un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su correspondiente homopolímero de 80 °C o menor; y
 - un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 0 °C o menor;
 - un monómero ácido, y opcionalmente al menos un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos;
 - en el que el primer copolímero se obtiene en ausencia de un regulador de peso molecular y opcionalmente en presencia de un disolvente de reacción, y
 - en el que el primer copolímero tiene un peso molecular promedio en peso menor de 10.000 Dalton, y en el que la temperatura de transición vítrea teórica (T_g) se calcula usando la Ecuación de Fox.
2. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero ácido incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o una mezcla de los mismos.
3. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el primer copolímero procede de forma adicional de al menos un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos.
4. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el primer copolímero tiene un número de ácido de 85 o menor.
5. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el primer copolímero tiene una temperatura de transición vítrea medida (T_g) de -70 °C a 20 °C, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) se mide como se describe en ASTM 3418/82.
6. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el primer copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500 Dalton a 9.000 Dalton.
7. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el segundo copolímero se proporciona en forma de una dispersión polimérica acuosa.
8. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el segundo copolímero está presente en una cantidad de un 60 % a un 95 % en peso de la cantidad total del primer copolímero y el segundo copolímero.
9. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) del primer copolímero es mayor que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) del segundo copolímero, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) se mide como se describe en ASTM 3418/82.
10. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) del segundo copolímero es menor de -20 °C, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) se mide como se describe en ASTM 3418/82.
11. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que además comprende un medio acuoso.
12. El adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que además comprende un espesante, un coadyuvante de humectación, un desespumante, un agente de reticulación, una carga, un pigmento, un colorante o una combinación de los mismos.
13. Una etiqueta, película o cinta que comprende el adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. El uso de un adhesivo sensible a la presión de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 en una etiqueta, película o cinta.
15. Un procedimiento de fabricación de un adhesivo sensible a la presión, que comprende:
 - polimerizar monómeros que incluyen un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 80 °C o más; y
 - un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 0 °C o menor; un monómero ácido, y opcionalmente al menos un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos, en ausencia de un regulador de peso molecular, y opcionalmente en presencia de un disolvente de reacción, a una

ES 2 676 438 T3

temperatura de polimerización de al menos 150 °C para producir un primer copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso menor de 10.000 Dalton; y preparar un adhesivo sensible a la presión a partir del primer copolímero,

y en el que la temperatura de transición vítrea teórica (T_g) se calcula usando la Ecuación de Fox.

- 5 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la etapa de polimerización comprende polimerizar en masa los monómeros para producir el primer copolímero.
17. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15-16, en el que los al menos dos monómeros de (met)acrilato comprenden:
- 10 al menos un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 80 °C o más; y
al menos un monómero de (met)acrilato que tiene una temperatura de transición vítrea teórica (T_g) para su homopolímero correspondiente de 0 °C o menor, en el que la temperatura de transición vítrea teórica (T_g) se calcula usando la Ecuación de Fox.
- 15 18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-17, en el que el monómero ácido incluye ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico o una mezcla de los mismos.
19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-18, en el que los monómeros además incluyen al menos un monómero adicional seleccionado entre el grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, vinil tolueno y mezclas de los mismos.
- 20 20. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-19, en el que el primer copolímero tiene un número de ácido de 85 o menor.
21. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-20, en el que el primer copolímero tiene una temperatura de transición vítrea medida (T_g) de -70 °C a 20 °C, en el que la temperatura de transición vítrea medida (T_g) se mide como se describe en ASTM 3418/82.
- 25 22. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-21, en el que el primer copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500 Dalton a 9.000 Dalton.
23. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-22, que además comprende la etapa de añadir amoníaco al primer copolímero para producir un pH de 6 a 9.
24. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-23, que además comprende la etapa de mezclar el primer copolímero con un segundo copolímero para producir una mezcla de copolímeros.