

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 744**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

C07C 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2013** **E 13151216 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 2626397**

54 Título: **Masa adhesiva sensible a la presión que comprende polímeros preparados con monómeros de base biológica**

30 Prioridad:

09.02.2012 DE 102012201913

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

04.10.2018

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**NEUBERT, INGO;
ELLRINGMANN, DR. KAI y
MÜSSIG, DR. BERNHARD**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 684 744 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

Masa adhesiva sensible a la presión que comprende polímeros preparados con monómeros de base biológica

5 La invención se refiere a masas adhesivas sensibles a la presión a base de poliacrilato.

Las exigencias en cuanto a la calidad de masas adhesivas, en particular también en vista de las posibles impurezas, han aumentado espectacularmente en los últimos años. Un ejemplo de ello son las masas adhesivas que deben ser adecuadas para la adhesión directa al cuerpo o aquellas que sirven para la adhesión en el caso de productos que se ponen en contacto con el cuerpo. En el marco de la creciente sensibilidad del consumidor final en cuanto a aspectos relevantes para la salud ha aumentado considerablemente la demanda de pureza en tales masas adhesivas sensibles a la presión. Otro ejemplo es el uso cada vez mayor de masas adhesivas para componentes electrónicos altamente sensibles, por ejemplo, circuitos orgánicos impresos. También en este caso las impurezas conducen con frecuencia a procesos indeseados y conducen a la no idoneidad o a un acortamiento de la vida útil debido al uso de masas adhesivas convencionales para tales productos.

Técnicamente se intenta preparar las masas adhesivas o sus sustancias de partida para minimizar las impurezas. Tales procesos son complejos y no siempre conducen al resultado deseado.

20 De acuerdo con la invención se ha reconocido que se pueden reducir las impurezas en masas adhesivas sensibles a la presión mediante el uso de monómeros de base biológica.

En el documento EP 2 062 955 A están descritas, por ejemplo, masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato. Sin embargo, las masas adhesivas sensibles a la presión, desveladas en ese documento, no se basan en monómeros de base biológica y no presentan una mayor proporción de C14.

Ciertamente, en el estado de la técnica se pueden encontrar masas adhesivas que describen la sustitución de una parte de las sustancias de partida preparadas a gran escala por reactantes de base biológica. Así se ofertan, por ejemplo, masas adhesivas sensibles a la presión, en las que se emplea como componente de alcohol (met)acrilato de 2-octilo, que se basa en materias primas renovables (documentos EP 2 076 577 A, WO 2009/129087 A). Pero esas masas adhesivas sensibles a la presión tienen como fin el cumplimiento de otros objetivos técnicos, así, se señala en particular el efecto de reducción de la viscosidad del monómero usado allí. En el estado de la técnica mencionado no existe ningún tipo de conocimiento o enseñanza de que las masas adhesivas descritas allí satisfagan las exigencias de pureza que se han presentado anteriormente en el presente documento mejor que las conocidas de antemano. Un conocimiento de este tipo se podría obtener, por tanto, únicamente con una consideración en retrospectiva, de tal manera que los documentos mencionados no se contraponen a la actividad inventiva con respecto a la enseñanza técnica presentada en el presente documento.

También los documentos WO 2008/023040 A, WO 2006/092272 A y DE 10 2006 039 203 A muestran procedimientos para la preparación de poliacrilatos mediante el empleo de monómeros que se basan en materias primas renovables. Sin embargo, en estos documentos no se encuentra referencia alguna con respecto a su uso en masas adhesivas sensibles a la presión con una proporción reducida de impurezas perjudiciales para la salud o al uso de tales masas adhesivas sensibles a la presión.

45 En los documentos que se han mencionado anteriormente del estado de la técnica además es crítico el componente de ácido acrílico del monómero acrílico. El ácido (met)acrílico empleado allí está preparado, al igual que antes, por vía petroquímica. A escala industrial se prepara el ácido acrílico mediante oxidación en dos pasos, en el primer paso se hace reaccionar propeno con aire en catalizadores de óxido de molibdeno-bismuto hasta dar propenal; en el segundo se sigue oxidando este propenal en catalizadores de óxido de vanadio-molibdeno hasta dar ácido acrílico. Además, las temperaturas de reacción altas aplicadas a este respecto conducen a productos secundarios. Esto tiene como consecuencia que el ácido acrílico preparado a gran escala la mayoría de las veces está contaminado con restos de catalizador y los productos secundarios del proceso de preparación. A pesar de que la proporción de tales impurezas no es importante para muchas aplicaciones de los productos producidos finalmente a partir del tal ácido acrílico, esto no se aplica en particular para muchas de las aplicaciones que se han mencionado anteriormente en el cuerpo humano o en contacto con el cuerpo humano. Algo similar se aplica al uso de los productos en aparatos electrónicos muy sensibles o en contacto directo con componentes electrónicos muy sensibles.

60 El documento WO 2006/092272 muestra un procedimiento con el que se puede preparar ácido acrílico de base biológica. El ácido acrílico se emplea en ese documento para la preparación de polímeros que absorben agua, en particular, materiales de absorbedor. En principio se menciona la aptitud fundamental para el uso para masas adhesivas, sin embargo, esto no se detalla en profundidad y en particular no se menciona ninguna masa adhesiva sensible a la presión. No se encuentra la problemática de masas adhesivas sensibles a la presión sin impurezas que sean adecuadas para aplicaciones especiales.

Otro procedimiento para la preparación de ácido acrílico de base biológica se desarrolla a través de un proceso de fermentación. Un ejemplo de un proceso de este tipo se muestra en el documento DE 10 2006 039 203 A. No se propone el uso para masas adhesivas.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de masas adhesivas, particularmente de masas adhesivas sensibles a la presión, a base de acrilato, en las que se pueda continuar reduciendo la proporción de impurezas. Como ya se ha indicado anteriormente, de acuerdo con la invención se ha encontrado que el uso de ácido acrílico de base biológica y/o ácido metacrílico de base biológica para la producción de tal masa adhesiva sensible a la presión puede reducir la proporción de impurezas perjudiciales para la salud.

10 Por tanto, el objeto de la invención es una masa adhesiva, en particular una masa adhesiva sensible a la presión, que comprende un componente de polímero a base de acrilato, en el que al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, muy preferentemente al menos el 90 % en peso, muy preferentemente más del 98 % en peso, de forma extremadamente preferente en exclusiva (es decir, el 100 %) de los monómeros empleados para la preparación del componente de polímero se basan por completo en materias primas renovables (denominadas en el marco del presente documento también materias primas de base biológica). De forma extremadamente favorable se emplea más del 99,5 % en peso de tales materias primas de base biológica. De forma ideal, el componente de polímero de la masa adhesiva (sensible a la presión) se basa por completo (es decir, en el 100 %) en materias primas de base biológica. La denominación "masa adhesiva (sensible a la presión)" en el marco del presente documento se ha de entender como "masa adhesiva, de forma particularmente preferente en la forma realización como masa adhesiva sensible a la presión".

25 La invención se refiere, por tanto, a masas adhesivas (sensibles a la presión), cuyo componente de polímero es uno a base de acrilato, es decir, se compone de uno o varios de tales polímeros, que se basan en parte, en particular en más del 40 % en peso, preferentemente en una parte predominante (es decir, en más del 50 % en peso) en ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico como monómeros (denominados en lo sucesivo de forma conjunta "monómeros acrílicos").

30 En particular, al menos una parte de los monómeros acrílicos, preferentemente todos los monómeros acrílicos empleados son aquellos que se basan por completo en materias primas renovables, es decir, tienen base biológica.

35 Se denominan monómeros "que se basan por completo en materias primas renovables" así como "por completo de base biológica" aquellos monómeros que no presentan constituyentes que se basen en materias primas petroquímicas. Tales monómeros se pueden obtener de forma directa de fuentes animales o vegetales, o sus constituyentes se generan exclusivamente a partir de materias primas renovables. Como ejemplo, esto significa para los ésteres que tanto el componente de ácido como el componente de alcohol se han generado a partir de materias primas renovables. Son monómeros no de base biológica aquellos que se basan en reactantes en exclusiva de preparación petroquímica. Para monómeros acrílicos que se basan por completo en materias primas renovables, tanto el componente de alcohol como el componente de ácido (ácido metacrílico o ácido acrílico) tienen que ser de base biológica, es decir, no proceder de la producción petroquímica. Como en parte de base biológica se denominan en el marco del presente documento los monómeros en los que o bien solo el componente de alcohol o bien solo el componente de ácido se basa en materias primas renovables.

45 Siempre que el componente de polímero no se base en exclusiva (es decir, no en el 100 %) en monómeros de base biológica,

A) el componente de polímero se puede formar a partir de un único polímero, para cuya preparación, aparte de los monómeros por completo de base biológica, se han empleado también comonómeros que no son de base biológica y/o monómeros que solo son en parte de base biológica,

50 B) el componente de polímero puede estar combinado a partir de dos o más polímeros, en donde

B1) uno o varios polímeros son de tal tipo que para su preparación como monómeros, aparte de monómeros por completo de base biológica, se han empleado también comonómeros que no son de base biológica y/o monómeros que solo son en parte de base biológica,

55 B2) o uno o varios polímeros son de tal tipo que para su preparación se han empleado comonómeros que son solo en parte de base biológica y, dado el caso, adicionalmente monómeros que no son de base biológica, pudiendo estar presentes tanto en el caso de B1) como en el caso de B2) dado el caso en el componente de polímero adicionalmente también uno o varios polímeros que se basan en exclusiva en monómeros por completo de base biológica.

60 Por la expresión "masa adhesiva sensible de la presión" (PSA; inglés: "*pressure sensitive adhesives*") se entiende, como habitualmente, aquellas masas poliméricas viscoelásticas que, dado el caso mediante la aditivación adecuada con otros componentes, tales como por ejemplo, resinas pegajosas, a la temperatura de aplicación (a menos que se defina otra cosa, a temperatura ambiente) son pegajosas de forma duradera y adhesivas de forma permanente y se adhieren a una pluralidad de superficies en caso de contacto, en particular se adhieren de inmediato (que presentan un denominado "*tack*" [denominado también pegajosidad o pegajosidad al tacto]. Están en disposición de cubrir

incluso a la temperatura de aplicación sin una activación por disolvente o por calor, dado el caso bajo la influencia de una presión más o menos alta, un sustrato que se va a adherir suficientemente para que entre la masa y el sustrato se puedan configurar interacciones suficientes para la adhesión. Las masas adhesivas sensibles a la presión se componen habitualmente de un componente de polímero, denominado también componente de polímero de base, que puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de polímeros (homopolímeros y/o copolímeros). La composición del componente de polímero se puede seleccionar en función de las propiedades deseadas de la masa adhesiva sensible a la presión. Habitualmente se añaden al componente de polímero otras sustancias añadidas, cocomponentes y/o aditivos, en parte en una medida considerable para obtener las propiedades deseadas del producto final (de la masa adhesiva sensible a la presión). (Las denominaciones "cocomponentes" y "aditivos" se usan en el presente documento no para la estricta separación, sino que se convierten de forma fluida una en otra; por "cocomponentes" se entiende más bien sustancias añadidas que se emplean en cantidades considerables, mientras que los aditivos se emplean habitualmente en menores cantidades para conseguir propiedades determinadas. Sin embargo, la diferenciación en el marco del presente documento no se ha de entender de forma limitante para ninguno de los dos términos). Con frecuencia, las masas adhesivas sensibles a la presión se reticular para causar una cohesión suficiente.

Las masas adhesivas (sensibles a la presión) de acuerdo con la invención ofrecen una serie de ventajas adicionales con respecto a la buena compatibilidad. Las reservas de petróleo son finitas, de tal manera que se deben manejar de forma ahorrativa. El uso por completo de materias primas renovables, o al menos en una gran proporción, no interviene en las reservas de petróleo, o solo de forma muy limitada. En el procesamiento de productos petroquímicos se influye en el equilibrio de CO₂ de la Tierra, lo que contribuye por ejemplo al fenómeno del calentamiento climático. También se puede evitar este problema en caso del uso de materias primas de base biológica. Por lo tanto, globalmente existe una demanda de productos con un mejor balance ecológico, que se satisface mediante las masas adhesivas (sensibles a la presión) que se ha presentado de acuerdo con la invención.

Además es ventajoso en las masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención que, a causa de su naturaleza química, permiten que se pueda comprobar de forma inequívoca su origen (la denominada comprobación de originalidad). Esto es de gran ventaja en particular para productos, tal como se han presentado anteriormente en el perfil de requisito dermatológico y médico, ya que las falsificaciones de productos, que aumentan mucho también en el sector de los productos adhesivos, en este caso pueden conducir entre otras cosas incluso a efectos perjudiciales para la salud, tales como, por ejemplo, irritaciones, alergias o similares. El daño de la imagen para el proveedor de los productos originales sería enorme. Por tanto, el mismo está interesado en poder comprobar sin dudas si los productos ofertados bajo su nombre proceden o no realmente de su empresa. También es posible la comprobación de una posible infracción de patente por productos de la competencia gracias un análisis indiscutible. A diferencia de los productos a base petroquímica, aquellos que se basan en una considerable proporción, preferentemente por completo, en materias primas renovables presentan una proporción natural de átomos de carbono radioactivos (isótopos ¹⁴C). Se puede determinar la proporción de estos isótopos y esto proporciona una deducción acerca de la cantidad de la materia prima natural empleada. La proporción de materias primas renovables se determina mediante el método de radiocarbono ¹⁴C de acuerdo con la norma ASTM D6866-04. El método se basa en la medición del isótopo ¹⁴C, que aparece en la naturaleza (es decir, en biomásas) con una frecuencia de 10⁻¹⁰ % en el carbono. La semivida de 5730 años por un lado es suficientemente larga como para que en los periodos de tiempo de uso de los productos adhesivos habituales, tales como, por ejemplo, cintas adhesivas sensibles a la presión, no tenga lugar un cambio significativo del contenido en ¹⁴C mediante descomposición (pero sí suficientemente breve como para que se puedan datar objetos históricos que se fabricaron a partir de materia biológica). La medición del isótopo ¹⁴C se realiza mediante espectrometría de centelleo líquido o espectrometría de masas. A causa de la semivida que se ha mencionado anteriormente ya no se pueden detectar isótopos ¹⁴C en muestras de carbono que tienen más de 60.000 años en el marco del límite de detección. El carbono en las materias primas a base de petróleo de la petroquímica, que tiene varios millones de años, por tanto, ya no contiene ningún isótopo ¹⁴C. Lo mismo se aplica a las materias primas a base de gas natural y carbón.

El componente de polímero de la masa adhesiva (sensible a la presión) de acuerdo con la invención comprende ventajosamente uno o varios poli(acrilatos), que en cada caso se pueden obtener mediante la (co)polimerización de

(a1) del 70 al 100 % en peso de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y/o sus ácidos libres con la fórmula



en la que R⁵ = H y/o CH₃ y R⁶ = H y/o cadenas de alquilo con 1 a 30 átomos de C, con

(a2) de 0 a 30 % en peso de monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales.

Las indicaciones del peso se refieren al respectivo poliacrilato. De acuerdo con la invención, preferentemente una parte, de forma particularmente preferente todos los monómeros acrílicos son de base biológica.

5 Este poliacrilato o estos poliacrilatos pueden representar el componente de polímero de base de la masa adhesiva sensible a la presión, pero también pueden estar mezclados con otros polímeros (polímeros de acrilato u otros polímeros) con el componente de polímero de base.

10 El componente de polímero se selecciona de forma particularmente ventajosa de tal manera que el contenido total en monómeros de acrilato asciende a del 40 al 100 % en peso, de forma particularmente preferente del 50 al 100 % en peso.

15 Un procedimiento para la preparación de ácido acrílico de base biológica, que se puede emplear de acuerdo con la invención ventajosamente como componente de ácido para monómeros de base biológica, procede la glicerina, que se produce por ejemplo en grandes cantidades durante la transesterificación de aceites vegetales con metanol para la producción de biodiésel y, por lo tanto, está disponible. El procedimiento comprende una deshidratación de la glicerina hasta dar acroleína (la glicerina reacciona incluso a temperaturas a partir de 200 °C con escisión de agua hasta dar acroleína). A continuación, en un proceso de uno o dos pasos, se produce una oxidación de la acroleína hasta dar ácido acrílico. El documento US 2007/0129570 muestra un ejemplo de un procedimiento de este tipo, que se puede aplicar bien también de acuerdo con la invención. En ese documento, tanto la deshidratación de la glicerina hasta dar acroleína como la oxidación de la acroleína hasta dar el ácido acrílico tienen lugar en la fase gas.

20 La deshidratación de la glicerina en el documento mencionado tiene lugar de forma catalítica, por ejemplo, en catalizadores de óxido de aluminio naturales o sintéticos y, de hecho, preferentemente a temperaturas entre 200 y 370 °C, por ejemplo, en un reactor de flujo continuo lleno con el catalizador y dado el caso diluido con un gas inerte.

25 La oxidación tiene lugar ventajosamente asimismo en catalizadores, tales como por ejemplo óxidos de metal; por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 200 a 400 °C. También en este caso se puede conducir el producto de deshidratación gaseoso a través de un reactor de corriente continua lleno con el correspondiente catalizador. Para aumentar el rendimiento se puede haber añadido mediante mezcla un gas que contenga oxígeno. En el presente documento se hace referencia explícita a las posibilidades particulares del procedimiento presentadas en el documento. El documento WO 2006/092272 que se ha mencionado anteriormente desvela un procedimiento similar, en el que se transforma en primer lugar glicerina hasta dar un producto de deshidratación que presenta acroleína y después se efectúa una oxidación en fase gas de este producto de deshidratación, obteniéndose un producto que contiene ácido acrílico. Mediante el contacto del producto de oxidación con un agente de inactivación y el tratamiento de la fase de inactivación se obtiene ácido acrílico. Este procedimiento posibilita la preparación de ácido acrílico a partir de materias primas renovables sin el empleo de compuestos reactivos y es, por tanto, particularmente adecuado para la presente invención. La glicerina se obtiene de forma muy preferente a partir de la saponificación de grasas animales o vegetales. La hidrogenación se puede llevar a cabo, al menos en parte, en fase líquida, preferentemente en sistemas acuosos, y/o en fase gas. A temperaturas por debajo de la temperatura de ebullición de la glicerina (290 °C) apenas se obtienen productos de craqueo.

30 El ácido acrílico de base biológica que se puede emplear de acuerdo con la invención se puede obtener también mediante un procedimiento en el que se genera ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) o ácido 3-hidroxipropiónico a partir de material biológico como fluido, en particular en fase acuosa, el ácido hidroxipropiónico se deshidrata con obtención de un fluido que incluye ácido acrílico, en particular una fase acuosa, y el fluido que incluye ácido acrílico se purifica. Se procede de forma muy ventajosa al prepararse el ácido hidroxipropiónico mediante fermentación. Las reacciones fermentativas transcurren con frecuencia con alta selectividad, con altos rendimientos y prácticamente sin productos secundarios a causa de la elevada selectividad de los correspondientes microorganismos. También se evitan sustancialmente reacciones secundarias al llevarse a cabo los procesos de fermentación a bajas temperaturas de 30 – 60 °C. Por el contrario, los procesos químicos a gran escala de la petroquímica se llevan a cabo con frecuencia para la optimización de los rendimientos a temperaturas mucho mayores de, la mayoría de las veces, > 200 °C. Pero altas temperaturas de reacción conducen siempre a reacciones secundarias y a la formación de productos de craqueo. Un procedimiento de este tipo se muestra por ejemplo en el documento DE 10 2006 039 203 A1, en el que se lleva a cabo la purificación de un fluido que incluye ácido acrílico mediante una cristalización en suspensión o una cristalización por capas. El ácido hidroxipropiónico se obtiene de forma particularmente preferente mediante preparación fermentativa en fase acuosa a partir de un material biológico, tal como hidratos de carbono, por ejemplo, glicosa, y/o a partir de glicerina, empleándose para la fermentación microorganismos, por ejemplo, células de bacterias, hongos o levaduras. Los microorganismos después dado el caso se destruyen y la fase acuosa obtenida es calentada brevemente (al menos 60 segundos, preferentemente más tiempo) a por encima de 100 °C, después de lo cual se pueden separar los sólidos restantes (por ejemplo restos del material biológico, microorganismos y similares) mediante sedimentación, centrifugación o filtración. A continuación se puede realizar la etapa de deshidratación.

65 Los alcoholes a base de materias primas renovables se pueden producir mediante diferentes procedimientos. Así se puede obtener biobutanol mediante fermentación de biomasa vegetal, la mayoría de las veces tratada previamente, partiendo por ejemplo de azúcar, tal como por ejemplo sacarosa o almidón, o partiendo de celulosa para la

generación de iso-butanol o asimismo de n-butanol. La celulosa en el segundo caso se escinde enzimáticamente en azúcar. También se puede preparar iso-butanol a partir de almidón o de azúcar. Para esto se emplean microorganismos modificados mediante ingeniería genética (la denominada "biotecnología blanca"). En el denominado proceso de A.B.E. (A.B.E. de acetona, butanol, etanol) se emplea para la fermentación para la producción de 1-butanol la bacteria *Clostridium acetobutylicum*. Se puede obtener y aislar 2-octanol como producto secundario en la oxidación de ácido ricínico hasta dar ácido sebáico. Se puede obtener n-heptanol a partir de heptanal, que se produce en la escisión térmica de ácido ricínico (descomposición pirolítica hasta dar heptanal y ácido undecenoico). Se puede obtener alcohol tetrahidrofurfurílico mediante la hidrogenación de furfural, que se produce a su vez en la deshidratación de azúcares C5 durante la obtención de pasta de celulosa. Mediante la reducción de alcanfor, que se obtiene mediante la extracción de partes vegetales del alcanforero, se produce isoborneol. Se obtienen alcoholes de ácido graso C8 a C16 mediante la esterificación de aceites vegetales y la posterior hidrogenación. Asimismo se pueden usar ésteres de ácidos grasos epoxidados, preferentemente ésteres de metilo de ácidos grasos epoxidados.

Son un objeto de la invención, por tanto, además masas adhesivas (sensibles a la presión), en las que el componente de polímero se basa al menos en el 50 % en peso, mejor al menos en el 70 % en peso, preferentemente al menos en el 90 % en peso, de forma muy preferente en más del 98 % en peso, de forma extremadamente preferente en exclusiva (es decir, en el 100 % en peso) en homo- o copolímeros de en cada caso acrilato de n-butilo y/o acrilato de iso-butilo y/o acrilato de 2-octilo y/o acrilato de heptilo y/o acrilato de tetrahidrofurfurilo por completo de base biológica y/o acrilatos de ácido graso a base de los alcoholes de ácido graso o ésteres de ácidos grasos epoxidados.

Aparte de los monómeros que se han mencionado anteriormente se pueden emplear otros comonómeros, que se basan por completo en materias primas renovables, tales como por ejemplo acrilato de isobornilo, ácido itacónico y/o éster de dibutilo de ácido itacónico o en parte en materias primas renovables, tales como, por ejemplo, éster de metacrilato de los alcoholes de base biológica que se han mencionado anteriormente, y/o el componente de polímero puede comprender polímeros adicionales, tales como ya se han presentado anteriormente en A) y B).

La esterificación de alcohol y ácido acrílico o ácido metacrílico tiene lugar según procedimientos conocidos, generándose los monómeros deseados a base de materias primas renovables. Una esterificación de este tipo se puede llevar a cabo por ejemplo mediante la destilación azeotrópica, por ejemplo con tolueno como disolvente, mediante fermentación catalizada enzimáticamente (como enzimas se pueden usar en este caso por ejemplo lipasas) o mediante reacción del ácido transformado en los cloruros con el alcohol.

Otra posibilidad para la preparación de acrilato de n-butilo de base biológica se puede realizar de acuerdo con un procedimiento presentado en el documento ES 8400383 A. Según esto se puede esterificar ácido D/L-láctico (por ejemplo obtenible en Aldrich *natural Lactic Acid*) con n-butanol de base biológica (preparado mediante fermentación de azúcar, Cathay Industrial Biotech) con adición de ácido p-toluenosulfónico mediante destilación azeotrópica con tolueno como disolvente. La purificación se realiza mediante destilación. El éster de butilo de ácido láctico producido se puede deshidratar a continuación en un reactor de fase gas a 250 °C (catalizador fosfato de calcio). Los gases de reacción se recogen en una trampa de enfriamiento y se purifican mediante destilación al vacío con adición de hidroquinona-monometiléter. Se puede obtener acrilato de n-butilo con alta pureza.

Preferentemente se emplean para los monómeros (a1) ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con grupos alquilo con 1 a 14 átomos de C. Estos monómeros acrílicos se pueden seleccionar, a modo de ejemplo y ventajosamente, a partir de la siguiente lista, que comprende acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, tales como, por ejemplo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de iso-butilo, metacrilato de iso-butilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de iso-octilo. Otras clases de compuestos que se pueden emplear, que se pueden añadir asimismo en pequeñas cantidades en (a1), son metacrilatos de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo.

A modo de ejemplo y preferentemente se usan para (a2) monómeros de la siguiente lista, que comprende ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de *terc*-butilfenilo, metacrilato de *terc*-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxiopropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxiopropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, alcohol alílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, *N-terc*-butilacrilamida, metacrilamida de *N*-metilol, *N*-(butoximetil)metacrilamida, acrilamida de *N*-metilol, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido β -acrilolioxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido 4-vinilbenzoico, no siendo definitiva esta enumeración.

Asimismo se emplean preferentemente para el componente (a2) compuestos aromáticos de vinilo, basándose los anillos aromáticos preferentemente en componentes C4 a C18, pero pudiendo contener también heteroátomos. Son ejemplos particularmente preferentes estireno, 4-vinilpiridina, *N*-vinilftalimida, metilestireno y 3,4-dimetoxiestireno, no siendo definitiva esta enumeración.

Para la polimerización se seleccionan los monómeros de tal manera que los polímeros resultantes se pueden emplear como masas adhesivas sensible a la presión que se puede reticular térmicamente, en particular de tal manera que los polímeros resultantes poseen propiedades de adhesividad sensible a la presión correspondientes a "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

El tipo de los comonómeros se selecciona preferentemente de tal manera que la temperatura de transición vítrea $T_{G,A}$ de los polímeros (por temperaturas de transición vítrea se entiende en el marco del presente documento las temperaturas de transición vítrea estáticas que se pueden determinar a través de calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN 53765; las indicaciones en cuanto a la temperatura de transición vítrea T_G en el marco del presente documento se refieren al valor de temperatura de transición vítrea T_G de acuerdo con la norma DIN 53765:1994-03, siempre que no se indique otra cosa en el caso particular) se encuentra por debajo de la temperatura de aplicación, con preferencia aproximadamente 20 °C por debajo de la temperatura de aplicación, pero habitualmente $T_{G,A}$ no es mayor de 15 °C. Para conseguir esto se selecciona además la composición, en cuanto a cantidades, de la mezcla de monómeros ventajosamente de tal manera que se da según la ecuación de Fox (G1) (compárese con T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, 1, 123) el valor de $T_{G,A}$ deseado para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{W_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

Aquí representa n el número de serie a lo largo de los monómeros empleados, W_n la proporción en masa del respectivo monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$ la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero de los respectivos monómeros n en K.

La polimerización de los monómeros que se han mencionado anteriormente para la preparación del poliacrilato para el componente de polímero se realiza ventajosamente a través de un procedimiento de polimerización por radicales o controlado por radicales. Además se pueden emplear también combinaciones de distintos procedimientos de polimerización. Aparte de la polimerización por radicales libres convencional se puede mencionar, solo a modo a ejemplo, la ATRP, la polimerización controlada por nitróxido/TEMPO o el proceso de RAFT como procesos ventajosos, es decir, en particular aquellos procedimientos que permiten un control de las longitudes de cadena o de la arquitectura del polímero. La polimerización se puede llevar a cabo en sustancia, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. A este respecto se pretende mantener lo más baja posible la cantidad usada de disolvente. Son disolventes orgánicos adecuados por ejemplo los alcanos puros (por ejemplo, hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno), ésteres (por ejemplo, éster de etilo de ácido acético, éster de propilo, butilo o hexilo de ácido acético), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, clorobenceno), alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, etilenglicol, monometiléter de etilenglicol) cetonas (por ejemplo, acetona, butanol) y éteres (por ejemplo, éter de dietilo, éter de dibutilo) o mezclas de los mismos. Los sistemas de reacción acuosos para reacciones de polimerización acuosas se pueden mezclar con un codisolvente miscible con agua o hidrófilo para garantizar que la mezcla de reacción durante la conversión de monómeros esté presente en forma de una fase homogénea. Los codisolventes se seleccionan preferentemente a partir del siguiente del grupo, compuesto por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, *N*-alquilpirrolidinonas, *N*-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, derivados de hidroxietil, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

La polimerización se inicia ventajosamente mediante uno o varios iniciadores radicalarios. Como iniciadores radicalarios para la polimerización son adecuados en particular iniciadores que se descomponen térmicamente, en particular, iniciadores azoicos o peroxídicos que forman radicales. El o los iniciadores se añaden preferentemente antes y/o en el transcurso de la polimerización. Se prefiere una iniciación múltiple, en la que se realiza una primera adición de iniciador antes de o al comienzo de la polimerización y en la que se realiza, en el transcurso de la polimerización, al menos otra adición de iniciador; realizándose ventajosamente la adición de otros iniciadores en al menos dos pasos del procedimiento. A este respecto, en cada etapa de adición se puede emplear el iniciador empleado en primer lugar, un iniciador ya empleado previamente u otro iniciador. En principio son adecuados todos los iniciadores habituales conocidos para acrilatos. De forma particularmente preferente se puede llevar a cabo la adición de iniciador también de forma continua o semicontinua.

Son ejemplos de fuentes de radicales, peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, como algunos ejemplos no exclusivos de iniciadores radicalarios típicos se pueden mencionar en el presente documento peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*tert*-butilo, azo-bis-(isobutironitrilo), peróxido de ciclohexilsulfanoilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de

bis(4-*terc*-butilciclohexilo) (Perkadox® 16 de la empresa Akzo Nobel), peroctoato de *terc*-butilo, benzpinacol. En una configuración muy preferente se usan como iniciadores radicalarios 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) (Vazo 67® de la empresa DuPont) y/o nitrilo de ácido 1,1'-azo-bis(ciclohexanocarboxílico) (Vazo 88® de la empresa DuPont). Adicionalmente o como alternativa se pueden usar fuente de radicales que no liberan radicales hasta la irradiación con luz UV.

Para iniciar la polimerización es esencial el aporte de calor para los iniciadores que se descomponen térmicamente. La polimerización se puede iniciar para los iniciadores que se descomponen térmicamente en particular mediante calentamiento hasta de 50 a 160 °C, en función del tipo de iniciador. Para el empleo de iniciadores UV se irradia con luz UV con la longitud de onda adecuada. La polimerización se puede llevar a cabo en particular en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C. El tiempo de polimerización asciende habitualmente, en función de la conversión y la temperatura, a entre 4 y 72 horas. Cuanta más alta se pueda seleccionar la temperatura de reacción, es decir, cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, más baja se puede seleccionar la duración de la reacción.

Los poliácridatos preparados en el procedimiento de disolvente presentan preferentemente un peso molecular promedio en peso $M_w > 500.000$ g/mol y ventajosamente > 800.000 g/mol (la indicación de los pesos moleculares medios M_w y M_n y de polidispersidades P se refiere a la determinación mediante cromatografía de exclusión por tamaño [cromatografía de permeación en gel, GPC]; referencia: patrones de PMMA (patrones de poli(metacrilato de metilo)) [calibración mediante patrones de poliestireno y conversión mediante relación de Mark-Houwink]). Las masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato de acuerdo con la invención poseen, en función de la conducción de la reacción en el procedimiento de disolvente, preferentemente una polidispersidad $D = M_w/M_n$ de D en el intervalo de 10 a 25 y más preferentemente entre 15 y 20. Los poliácridatos preparados en el procedimiento de dispersión tienden después del secado muy intensamente a la formación de gel. Por tanto, es difícil una determinación exacta de los pesos moleculares así como de la polidispersidad y en este caso se prescinde de una indicación correspondiente.

Asimismo se conoce la preparación y el uso de dispersiones de polímero de monómeros de acrilato para la producción de adhesivos sensibles a la presión tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1 230 275 A y EP 1 323 740 A. Se puede emplear de forma excelente un procedimiento correspondiente para la producción de las masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención basadas en monómeros de acrilato renovables.

Siempre que el componente de polímero de base comprenda otros polímeros, los mismos se combinan preferentemente con los poliácridatos preparados.

El componente de polímero de base se puede aditivar ventajosamente para la generación de un producto secundario, tal como por ejemplo, una masa adhesiva (sensible a la presión) (adición de cocomponentes y/o aditivos), pudiendo realizarse la aditivación en distintos puntos en el desarrollo del proceso, por ejemplo, ventajosamente después de realizarse la polimerización (antes o después de una posible concentración, por ejemplo, en la masa fundida de polímero) o antes o durante el procesamiento posterior (por ejemplo, el recubrimiento de una masa adhesiva (sensible a la presión)).

En caso de selección adecuada de los monómeros se puede emplear la masa adhesiva (sensible a la presión) sin resina y/o sin otros aditivos. Pero en particular para el uso como masas adhesivas sensibles a la presión es ventajoso que se añadan mediante mezcla al componente de polímero de base (o a la masa adhesiva sensible a la presión ya en parte mezclada) sustancias adicionales habituales, que sirven para la consecución y/o la mejora de las propiedades de adhesividad sensible a la presión o aditivos que sirven para la consecución y/o la mejora de otras propiedades, por ejemplo, cocomponentes, tales como resinas o aditivos funcionales.

Así se pueden añadir mediante mezcla ventajosamente resinas, en particular resinas de pegajosidad. Las resinas de pegajosidad pueden servir por ejemplo para aumentar la pegajosidad, mejorar las propiedades de humectación de sustratos, el comportamiento de aplicación por flujo, mejorar la viscosidad de la masa fundida durante el procesamiento y/o el aumento de la adhesión. Como resinas de pegajosidad se pueden emplear por ejemplo las resinas adhesivas conocidas y descritas en la bibliografía. En general se pueden emplear todas las resinas (solubles) compatibles con la masa adhesiva correspondiente, en particular, se hace referencia a las resinas de hidrocarburos alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenadas, resinas de hidrocarburos funcionales así como resinas naturales. A modo de ejemplo se pueden mencionar las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados y sales desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados, las resinas de hidrocarburos alifáticas y aromáticas, resinas de terpenos y resinas fenólicas de terpeno así como resinas C5, C9 y de otros hidrocarburos. Se pueden emplear de forma específica combinaciones de estas y otras resinas para ajustar según se desee las propiedades de la masa adhesiva resultante.

En una forma de proceder preferente se añaden resinas, en particular de la anterior lista, que se basan en al menos el 50 % en peso, en particular que se basan en más del 95 % en peso, de forma particularmente preferente en

exclusiva (es decir, en el 100 %) en materias primas renovables, tales como por ejemplo éster de pentaeritrol o glicerina de colofonia, resinas de terpeno o resinas fenólicas de terpeno en parte de base biológica.

Otros cocomponentes y aditivos que se pueden añadir ventajosa y opcionalmente a los componentes de polímero, en particular para la idoneidad del uso como masa adhesiva (sensible a la presión) comprenden plastificantes (agentes de plastificación), cargas y diluyentes (por ejemplo, fibras, negro de humo, óxido de zinc, dióxido de titanio, creta, bolas de vidrio macizas o huecas), microbolas de otros materiales, ácido silícico, silicatos), agentes de nucleación, agentes de expansión, agentes de combinación, estabilizantes y/o agentes antienviejamiento, por ejemplo, forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes fotoprotectores. También en este caso se seleccionan preferentemente compuestos de base biológica.

En una forma de proceder particularmente preferente se usa la masa adhesiva (sensible a la presión) de acuerdo con la invención para una cinta adhesiva o una cinta adhesiva sensible a la presión. De forma análoga a lo que se acaba de exponer se usa en lo sucesivo la denominación "cinta adhesiva (sensible a la presión)" como forma abreviada en lugar de la expresión "cinta adhesiva, de forma particularmente en la forma de realización como cinta adhesiva sensible a la presión". Las cintas adhesivas (sensibles a la presión) pueden ser de una o varias capas. Las cintas adhesivas de varias capas pueden presentar un soporte o carecer de soporte.

Una realización ventajosa de la invención es el uso de cintas adhesivas (sensibles a la presión) autoadhesivas de una capa, es decir, una capa sin soporte de la masa adhesiva (sensible a la presión) de acuerdo con la invención. Las cintas adhesivas (sensibles a la presión) de una capa se denominan también cintas adhesivas de transferencia. Se denomina sin soporte a una masa adhesiva que no presenta un soporte permanente (que quede durante la aplicación en la cinta adhesiva). Más bien, la masa autoadhesiva en una configuración preferente está aplicada únicamente sobre un soporte temporal, es decir, sobre un material que sirve únicamente de forma temporal para el apoyo, para la protección de la superficie de adhesión, para una capacidad de manipulación más sencilla y para una capacidad de aplicación más sencilla de la masa autoadhesiva. Tales soportes temporales se denominan también forros (*liner*) y pueden presentar ventajosamente un efecto de protección, por ejemplo por recubrimientos de superficie adecuados. También el segundo lado de la cinta adhesiva de transferencia puede estar dotada opcionalmente de un forro. Como materiales de separación, denominados también forros o forros de protección, sirven en particular materiales de soporte de forro (recubiertos o tratados) preparados de forma anti-adhesiva en un lado o, preferentemente, en ambos lados. Como material de soporte para el forro de protección se consideran por ejemplo diversos papeles, opcionalmente también en combinación con un recubrimiento de extrusión estabilizante, como material de soporte para materiales de protección. Otros materiales de soporte de forro adecuados son láminas, por ejemplo láminas de poliolefina, por ejemplo a base de etileno, propileno, butileno y/o hexileno. Como recubrimiento de separación anti-adhesivo se emplean con frecuencia sistemas de silicona, en particular reticulables. A los forros empleados habitualmente pertenecen por ejemplo papeles siliconizados y láminas siliconizadas. Para el uso de la capa de masa adhesiva (sensible a la presión) para la adhesión sobre una superficie de sustrato se retira o retiran el forro o los forros entonces, de tal manera que los dos lados adhesivos obtienen en cada caso contactos directos con, en cada caso, una de las superficies de sustrato que se van a adherir entre sí. Por tanto, el forro no representa ningún componente productivo. La producción de una cinta adhesiva de transferencia se puede realizar de solución, de masa fundida así como de dispersión. Para el caso mencionado en último lugar, los procesos de producción adecuados comprenden tanto procesos discontinuos como procedimientos continuos. Es particularmente preferente la fabricación continua con ayuda de una extrusora y el posterior recubrimiento directamente sobre un forro con o sin capa de masa adhesiva. La cinta adhesiva de transferencia se puede producir con diferentes espesores de capa, en particular también con un espesor de capa de al menos 10 µm, preferentemente de al menos 50 µm, más preferentemente de al menos 100 µm.

La masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención también es excelentemente adecuada para la producción de cintas adhesivas (sensibles a la presión) de varias capas. Las cintas adhesivas (sensibles a la presión) de varias capas comprenden habitualmente al menos una capa de soporte y pueden presentar en uno o ambos lados una capa situada en el exterior de una masa adhesiva (sensible a la presión) de acuerdo con la invención. En las cintas adhesivas (sensibles a la presión) preparadas de forma adhesiva a ambos lados, o bien una de las capas situadas en el exterior o bien ambas capas situadas en el exterior pueden ser masas adhesivas (sensibles a la presión) de acuerdo con la invención. En el último caso, las capas de masa adhesiva (sensible a la presión) pueden ser diferentes con respecto a su composición química y/o sus propiedades químicas y/o físicas y/o su geometría (por ejemplo, el espesor de la capa), pero de forma particularmente preferente son idénticas con respecto a su composición química y/o sus propiedades químicas y/o físicas. También en el caso de cintas adhesivas (sensibles a la presión) de varias capas pueden estar cubiertas una o incluso las dos capas de masa adhesiva (sensible a la presión) situadas en el exterior con forros. Las cintas adhesivas pueden presentar otras capas, tales como por ejemplo, otras capas de soporte, capas funcionales o similares.

Como material de soporte se seleccionan de forma muy preferente materiales de base biológica, por ejemplo, de la lista que comprende papeles, tejidos, no tejidos correspondientemente de base biológica (por ejemplo de algodón o viscosa), celofán, acetato de celulosa, láminas de polietileno (PE) de base biológica, láminas de polipropileno (PP) de base biológica, láminas de almidón termoplástico, láminas de poliéster (por ejemplo, láminas de polilactida (PLA);

poli(ácido láctico)) de base biológica, poli(tereftalato de etileno) (PET), polietilentetrahidrofuranoato (PEF), polihidroxialcanoato (PHA)).

5 Para el anclaje de la masa adhesiva sensible a la presión sobre el soporte o sobre otro sustrato puede ser ventajoso que se trate la masa y/o el sustrato antes del recubrimiento con corona o plasma. Para el tratamiento con plasma atmosférico son adecuados por ejemplo aparatos de la empresa Plasmamatreat.

10 Además puede ser ventajoso para el proceso y para el anclaje de la capa de masa adhesiva (sensible a la presión) con otras posibles capas, tales como por ejemplo soportes, por ejemplo de una lámina a base de polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, polimetacrilato, PVC, etc. o un soporte esponjado o no esponjado viscoelástico a base de poliacrilato o poliuretano, que tenga lugar un anclaje químico, por ejemplo a través de un imprimador.

15 Las masas adhesivas de acuerdo con la invención, en particular en la forma de realización como masa adhesiva sensible a la presión, y las correspondientes cintas adhesivas y cintas adhesivas sensibles a la presión se pueden emplear de forma excelente para todos los campos de aplicación en los que se han usado hasta ahora los correspondientes productos de sustancias de partida preparadas petroquímicamente. En particular en aplicaciones en la que es importante la elevada pureza de las masas adhesivas sensibles a la presión, en particular por tanto la ausencia de impurezas perjudiciales para la respectiva aplicación, los productos de base biológica tienen claras ventajas. Así se pueden emplear las masas adhesivas, masas adhesivas sensibles a la presión, cintas adhesivas y
20 cintas adhesivas sensibles a la presión de base biológica de acuerdo con la invención, en particular en cada caso en la variante de realización de base biológica del 100 %, de forma particularmente adecuada para aplicaciones dermatológicas, cosméticas y médicas, tal como por ejemplo en el uso para parches, así como para productos en aparatos electrónicos muy sensibles, como también en contacto directo con componentes electrónicos muy sensibles. En particular para el fin de uso mencionado en último lugar (aplicación en el campo de la electrónica),
25 pero también en las aplicaciones que se han mencionado anteriormente, en las que es importante la compatibilidad con la piel, es ventajoso emplear sistemas sin resina, es decir, aquellos sin la adición de resinas pegajosas y/u otras resinas, ya que mediante las resinas se pueden incorporar dado el caso de nuevo impurezas en la masa adhesiva (sensible a la presión). En este caso se emplean de forma particularmente preferente sistemas de acrilatos puros.

30 Parte experimental

Se emplearon los siguientes métodos de examen en el marco de la verificación experimental de la invención:

35 Poder adhesivo sobre superficies de acero

Se aplicó una tira de 20 mm de anchura de una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato aplicada sobre poliéster como capa sobre placas de acero lijadas con papel de lija 240, lavadas previamente con acetona (50 x 200 mm, 2-3 mm de espesor, profundidad de rugosidad aproximadamente 100 nm medida mediante aparato de medición de profundidad de rugosidad para mediciones de acuerdo con la norma DIN 4762). Para la fijación se
40 presionó la cinta adhesiva sensible a la presión dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. La cinta se retiró a continuación de inmediato con 300 mm/min y en un ángulo de tracción de 180° del sustrato. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los resultados de la medición están indicados de forma promediada a partir de tres mediciones y en N/cm. El ensayo se realizó a una temperatura ambiente de 23 ± 3 °C y una humedad relativa del aire del 50 ± 5 %.

45 Resistencia a cizalla de cintas adhesivas con esfuerzo térmico (recorrido de microcizalla)

Preparación de muestra de medición:

50 Como muestra que se iba a examinar se adhirió una tira de la muestra que se ha descrito anteriormente sobre una placa de ensayo de acero pulida, atemperable, limpiada con acetona y a continuación se pasó por encima seis veces un rodillo de acero de 2 kg con una velocidad de 10 m/min. La superficie de adhesión de la muestra ascendió a altura x anchura = 13 mm x 10 mm, la muestra se suspendió en perpendicular, sobresalía sobre el borde superior por la placa de ensayo de acero en 2 mm y se reforzó de manera enrasada con una cinta adhesiva estable que sirvió de base para la sonda de recorrido.

55 Medición:

60 La muestra que se iba a medir se cargó en el extremo inferior con un peso y, de hecho, con un peso de 100 g en el caso de los ejemplos 1a, 3a y V1a y con un peso de 500 g en el caso de los ejemplos 2a, 4a, 5a, 2.1 a 2.4 y V2a (véase más adelante). La placa de ensayo de acero con la muestra adherida se atemperó a 40 °C. Se midieron la deformación y dado el caso el tramo de deslizamiento de la muestra mediante sondas de recorrido a lo largo de un periodo de tiempo de 15 minutos. El ensayo se realizó a una temperatura ambiente de 23 ± 3 °C y una humedad relativa del aire del 50 ± 5 %.

65

Temperatura de transición vítrea

La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza a través de calorimetría diferencial dinámica (CDD; DSC) de acuerdo con la norma DIN 53765. Las indicaciones con respecto a la temperatura de transición vítrea Tg en el marco del presente documento se refieren al valor de temperatura de transición vítrea Tg según la norma DIN 53765:1994-03 (temperatura de muestra a la que se ha alcanzado la mitad del cambio de la capacidad térmica específica).

Valor de K (según FIKENTSCHER):

El valor de K es una medida del tamaño molecular promedio de sustancias poliméricas. Para la medición se prepararon soluciones de polímero toluénicas al uno por ciento (1 g/100 ml) y se determinaron sus viscosidades cinemáticas con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de la normalización a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual se puede calcular según FIKENTSCHER el valor de K (Polymer 8/1967, 381 y siguientes).

Peso molecular, polidispersidad

La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad D se realizó mediante cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se empleó THF con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. Como precolumna se usó PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å (10^{-7} m), DI 8,0 mm x L 50 mm (DI: diámetro interno; L: longitud). Para la separación se emplearon las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å así como 10^{-5} Å y 10^6 Å (10^{-7} m, 10^5 m y 10^{-4} m) con en cada caso DI 8,0 mm x L 300 mm. La concentración de la muestra ascendió a 4 g/l, el caudal a 1,0 ml por minuto. Se midió frente a patrones de PMMA.

Proporción de materias primas renovables en el polímero

La proporción de materias primas renovables resulta a partir de la selección y la cantidad de los reactantes empleados. Para la verificación, incluso de muestras desconocidas, se puede emplear el método de radiocarbono según la norma ASTM D6866-04. El método se basa en la medición del isótopo ^{14}C , que aparece en la naturaleza (biomasa) con una frecuencia de 10^{-10} % en el carbono. La medición del isótopo ^{14}C se realiza mediante espectrometría de centelleo líquido o espectroscopía de masas. La determinación de la proporción en materia prima renovable se basa en el que el isótopo ^{14}C tiene una semivida relativamente corta de descomposición de 5 730 años. Por tanto, en muestras de carbono que tienen más de 60 000 años en el marco del límite de detección de los métodos no se puede detectar ya isótopo ^{14}C . El carbono en las materias primas a base de petróleo de la petroquímica tiene varios millones de años y no contiene ^{14}C detectable.

Compatibilidad con la piel:

Para la realización de los ensayos de compatibilidad se adhirieron en cada caso 2 muestras (polímero idéntico) en 15 personas de ensayo sobre el antebrazo. Todas las muestras se adhirieron al mismo tiempo para el ensayo comparativo. Después de 1 y después de 2 horas de tiempo de uso se valoró la región del antebrazo en proximidad directa a las muestras de ensayo con respecto a enrojecimiento en una escala de 1 (sin enrojecimiento) a 5 (enrojecimiento muy intenso). Después de 2 h se retiró la muestra de ensayo y se valoró de nuevo el enrojecimiento después de 1 h después de la retirada de la muestra de ensayo. Como índice de valoración se estableció el promedio de las valoraciones individuales (3 valoraciones de, en cada caso, 2 patrones de ensayo de 15 personas de ensayo).

Compatibilidad con componentes electrónicos:

Para los ensayos de compatibilidad con elementos constructivos electrónicos se usaron LED orgánicos de superficie completa sobre vidrio (de forma correspondiente al ejemplo 1 en el documento WO 2011060939 A solo con recubrimiento de superficie completa). En primer lugar se acondicionaron las muestras de ensayo (sin cubierta con papel de separación) y los componentes de LED durante una semana en la caja de guantes a 23 °C en atmósfera de N_2 . A continuación se adhirieron las muestras de ensayo sobre los componentes de LED (por muestra de ensayo 3 componentes de LED) y se comprimieron con un rodillo de caucho. Las probetas se sometieron después de 100 h a un ensayo funcional eléctrico. En este caso se valoró la superficie en los denominados Dark Spots (manchas oscuras), superficies que a causa de corrosión química desencadenada por impurezas en la masa adhesiva sensible a la presión ya no muestran función alguna.

Determinación de la proporción de gel

Se denomina valor de gel la proporción de partes de polímeros insolubles. La determinación se realiza mediante extracción de Soxhlet. Las muestras de adhesivo sin disolvente o agua secadas a 50 °C cuidadosamente se pesan de forma exacta y se sueldan en una pequeña bolsa de no tejido de polietileno (no tejido de Tyvek). A continuación se lleva a cabo a lo largo de 24 h una extracción de Soxhlet con THF como disolvente. A partir de la diferencia de los

pesos de muestra antes de la extracción y después de extracción por tetrahidrofurano (THF) se determina el valor de gel (proporción en peso del polímero, que no es soluble en THF). Las indicaciones se refieren al valor medio de tres mediciones.

5 Preparación de los monómeros de base biológica

Preparación de ácido acrílico de base biológica a partir de ácido láctico (de acuerdo con el documento DE 10 2006 039 203 A)

10 Se calentaron 500 g de ácido D/L láctico (Aldrich *natural Lactic Acid*) con 10 g de ácido fosfórico en atmósfera de CO₂ a 180 °C. Los gases de reacción se recogen en una trampa de enfriamiento. La purificación se realiza mediante destilación al vacío con adición de hidroquinona-monometiléter. El ácido acrílico se obtiene con una pureza de > 98 % con un rendimiento del 41 %. El ácido acrílico obtenido de este modo se denomina en lo sucesivo ácido acrílico de base biológica (I), únicamente para su diferenciación con respecto al ácido preparado en el procedimiento

15 siguiente.

Preparación de ácido acrílico de base biológica a partir de glicerina (de acuerdo con el documento US 2009/0134357 A):

20 Se calientan 500 g de glicerina (Pricerine 9086, Croda) y 10 g de ácido fosfórico a 200 °C. El gas producido se conduce con ayuda de una corriente de gas de oxígeno sobre un catalizador de metavanadato de amonio (Aldrich) en un reactor de gas a 230 °C. Los gases de reacción se recogen en una trampa de enfriamiento. La purificación se realiza mediante destilación al vacío con adición de hidroquinona-monometiléter. El ácido acrílico se obtiene con una pureza de > 98 % con un rendimiento del 35 %. El ácido acrílico obtenido de este modo se denomina en lo sucesivo

25 ácido acrílico de base biológica (II), asimismo únicamente con fines de diferenciación.

Esterificación:

30 La esterificación del ácido acrílico de base biológica (preparación a base de glicerina o ácido láctico) se lleva a cabo mediante esterificación azeotrópica con tolueno como disolvente y ácido p-toluenosulfónico. El ácido acrílico se emplea en un exceso de 1,4 equivalentes en relación con el alcohol. Para evitar una polimerización se añaden a la mezcla de reacción fenotiazinas (0,001 equivalentes). La purificación se realiza mediante destilación al vacío con adición de hidroquinona-monometiléter.

35 Asimismo únicamente con fines de diferenciación se denominan los ésteres de ácido acrílico que se basan en ácido acrílico de base biológica (I) de ácido láctico, aquí asimismo con la denominación (I), los ésteres basados en ácido acrílico de base biológica (II) de glicerina, por consiguiente, éster de ácido acrílico (II).

Como alcoholes de base biológica se usan los siguientes:

40

Alcohol de base biológica	Fabricante	Monómero de acrilato resultante
n-butanol	Cathay Industrial Biotech	Acrilato de n-butilo
Iso-butanol	Butamax	Acrilato de iso-butilo
2-octanol	Casda Biomaterials	Acrilato de 2-octilo
n-heptanol	Oleris/Arkema	Acrilato de n-heptilo

Polimerización:

Ejemplo 1

45

Polimerización en dispersión

En un reactor se dispone 150 g de agua desionizada y 1,9 g de látex de siembra acuoso al 30 % (tamaño de partícula medio d50 60 nm) en atmósfera de N₂ y se calientan a 95 °C. Se añaden 4 g de una solución acuosa de iniciador (peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso en agua desionizada). Después de 5 min se añade gota a gota al mismo tiempo la mezcla de monómeros, compuesta por 210 g de agua desionizada, 23,5 g de una solución acuosa al 45 % de Disponil AES 60 (Cognis), 463 g (87 % en peso) de acrilato de n-butilo de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables; preparado con ácido acrílico a partir de ácido láctico), 53 g (10 % en peso) de metacrilato de etilo (Aldrich) y 16 g (30 % en peso) de ácido acrílico de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables, preparado a partir de ácido láctico) y otro 36 g de la solución de iniciador a 95 °C a lo largo de 3 h. Después de la finalización de la adición de monómeros e iniciador se sigue agitando durante otros 30 min a 95 °C. A continuación se añaden al mismo tiempo a lo largo de 15 min 8 g de una solución acuosa al 10 % de peróxido de hidrógeno y 4 g en una solución acuosa al 10 % de Brüggolit FF6M (Brüggemann Chemical) y se agita durante otros 30 min a 95 °C. Después se añaden poco a poco 19,6 g de una solución de hidróxido de sodio al 10 % y 7,8 g

de una solución acuosa al 50 % de ácido dioctilsulfosuccínico de sodio (Rewopol SB DO 75, Goldschmidt) y se enfría a temperatura ambiente.

Ejemplo 2

5

Polimerización en disolvente

Se cargó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 640 g (80 % en peso) de acrilato de iso-butilo de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables), 152 g (19 % en peso) de acrilato de laurilo (en parte de base biológica, Sarbio 5101, Sartomer), 8 g (1 % en peso) de ácido acrílico de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables) y 533 g de acetona/benzina (1:1). Después de pasar durante 45 minutos gas de nitrógeno con agitación se calentó el reactor hasta 58 °C y se añadieron 0,4 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) Vazo 67. A continuación se calentó el baño de calentamiento externo a 75 °C si se llevó a cabo la reacción de forma constante a esta temperatura externa. Después de 1 h se añadieron de nuevo 0,4 g de Vazo 67 y después de 4 h se diluyó con 100 g de mezcla de acetona/benzina (1:1).

15

Después de 5 así como después de 7 h se reinició en cada caso con 1,2 g de peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo). Después de 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente.

20

Ejemplo 3

Se llevó a cabo una polimerización en dispersión de forma análoga al ejemplo 1, pero con la siguiente composición de monómeros: 436 g (82 % en peso) de acrilato de iso-butilo de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables), 16 g (3 % en peso) de ácido acrílico de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables) y 80 g (15 % en peso) de monómero de Ac de éster de ácido graso epoxidado (en parte de base biológica, Mercry SME, Hobum).

25

Ejemplo 4

30

Se llevó a cabo una polimerización en disolvente de forma análoga al ejemplo 2, pero con la siguiente composición de monómeros: 552 g (69 % en peso) de acrilato de n-heptilo de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables), 8 g (1 % en peso) de ácido acrílico de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables) y 240 g (30 % en peso) de acrilato de i-butilo de base biológica (I) (100 % de materias primas renovables).

35

Ejemplo 5

Se llevó a cabo una polimerización en disolvente de forma análoga al ejemplo 2, empleándose en lugar de acrilato de n-butilo de base biológica (I) (preparado con ácido acrílico (I) a partir de ácido láctico) acrilato de n-butilo de base biológica (II) (preparado con ácido acrílico (II) a partir de glicerina) y en lugar de ácido acrílico de base biológica (I) (preparado a partir de ácido láctico) ácido acrílico de base biológica (II) (preparado a partir de glicerina).

40

Caracterización de los polímeros obtenidos:

45

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Composición (% en peso)	87 % de BA (I), 10 % de EMA, 3 % de AS (I)	80 % de iBA (I), 19 % de LA, 1 % de AS (I)	72 % de iBA (I), 15 % de EFA, 10 % de EMA, 3 % de AS (I)	69 % de HpA (I), 30 % de iBA, 1 % de AS (I)	80 % de iBA (II), 19 % de LA, 1 % de AS (II)
	Polimerización en dispersión	Polimerización en disolvente	Polimerización en dispersión	Polimerización en disolvente	Polimerización en disolvente
Mw [g/mol]	--	1.560.000	--	1.050.000	1.390.000
D (Mw/Mn)	--	19	--	17	17
Valor de K	--	92	--	74	91
Tg [°C]	-37	-27	-21	-38	-27
Valor de gel [%]	31	--	28	--	--
EA: acrilato de etilo, BA: acrilato de n-butilo, iBA: acrilato de isobutilo, AS: ácido acrílico, LA: acrilato de laurilo, HpA: acrilato de n-heptilo, EFA: acrilato base de éster de ácido graso epoxidado					

Los polímeros presentes en el disolvente de las polimerizaciones representadas de los ejemplos 2, 4 y 5 se mezclaron en cada caso con el 0,2 % en peso de acetilacetato de aluminio (como solución al 3 % en acetona; quelato de Al), en cada caso con respecto a la pesada (contenido en sólidos) del polímero (por lo que durante el posterior secado tiene lugar una reacción de reticulación). Estas mezclas así como las dispersiones poliméricas de los ejemplos 1 y 3 se extendieron en cada caso con una aplicación de 50 g/m² sobre una lámina de polilactida de base biológica de 30 μm de espesor (Nativia NTSS de Taghleef Industries) y se secaron a 100 °C hasta un contenido de disolvente residual de como máximo el 0,3 % en peso. Después del secado, las capas de masa adhesiva sensible a la presión se cubrieron con un papel de separación siliconizado. Las muestras obtenidas a este respecto se denominan ejemplos 1a a 5a.

	Ejemplo 1a	Ejemplo 2a	Ejemplo 3a	Ejemplo 4a	Ejemplo 5a
Polímero de	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Reticulante	--	+ 0,2 % en peso de quelato de Al		+ 0,2 % en peso de quelato de Al	+ 0,2 % en peso de quelato de Al
Acero KK (300 mm/min, 180°) [N/cm]	3,6	4,1	3,9	3,7	4,3
MSW 40 °C, 15 min [μm]	238 (100 g de peso)	108 (500 g de peso)	205 (100 g de peso)	135 (500 g de peso)	116 (500 g de peso)
Proporción biológica de la masa adhesiva (¹⁴ C) [%]	91	95	91	100	96
Compatibilidad con la piel	1,6	1,6	1,4	1,7	1,8
Compatibilidad con componentes electrónicos, superficie de manchas negras [%]	--	12	--	9	15

En otra serie de ensayos se mezcló el polímero obtenido en el ejemplo 2 con resinas adhesivas de base biológica (Foralyn 90 de Hercules o Dernatac P100 de DRT, véase la siguiente tabla) y entonces se mezcló en cada caso con el 0,3 % en peso de acetilacetato de aluminio (como solución al 3 % en acetona, quelato de Al) con respecto a la pesada (sólido) del polímero (por lo que durante el posterior secado tiene lugar una reacción de reticulación). Estas mezclas se extienden con una aplicación de 50 g/m² sobre una lámina de BoPLA de 30 μm de espesor (Nativia NTSS de Taghleef Industries) y se secan a 100 °C hasta un contenido de disolvente residual de como máximo el 0,3 % en peso). Después del secado se cubren las capas de masa adhesiva sensible a la presión con un papel de separación siliconizado. Las muestras obtenidas de este modo se denominan ejemplos 2.1 a 2.4.

	Ejemplo 2.1	Ejemplo 2.2	Ejemplo 2.3	Ejemplo 2.4
Polímero de	Ejemplo 2	Ejemplo 2	Ejemplo 2	Ejemplo 2
Reticulante	+ 0,3 % en peso de quelato de Al	+ 0,3 % en peso de quelato de Al	+ 0,3 % en peso de quelato de Al	+ 0,3 % en peso de quelato de Al
Resina adhesiva	15 % en peso de Foralyn90	30 % en peso de Foralyn90	15 % en peso de DernatacP100	30 % en peso de DernatacP100
Acero KK (300 mm/min, 180°) [N/cm]	6,2	7,3	6,5	8,2
MSW 40 °C, 500 g, 15 min [μm]	161	278	143	176
Proporción biológica de la masa adhesiva (¹⁴ C) [%]	99	98	100	98

Ejemplo comparativo V1:

Se llevó a cabo una polimerización en disolvente de forma análoga al ejemplo 2, pero con la siguiente composición de monómeros: 396 g (49,5 % en peso) de acrilato de n-butilo (preparado petroquímicamente) 396 g (49,5 % en peso) de acrilato de 2-etilhexilo (preparado petroquímicamente), 8 g (1 % en peso) de ácido acrílico de base biológica.

ES 2 684 744 T3

Ejemplo comparativo V2:

Se usa la masa adhesiva sensible a la presión de dispersión comercial Primal PS 83 D (Dow Chemicals).

- 5 El polímero presente en el disolvente de la polimerización preparada en el ejemplo comparativo V1 se mezcla con el 0,2 % en peso de acetilacetato de aluminio (como solución al 3 % en acetona), con respecto a la pesada (contenido de sólidos) del polímero. Esta mezcla así como la dispersión de polímero del ejemplo comparativo V2 se extiende con una aplicación de 50 g/m² sobre una lámina de polilactida de base biológica de 30 μm de espesor (Nativia NTSS de Taghleef Industries) y se seca a 100 °C hasta un contenido de disolvente residual de como máximo el 0,3 %. Después del secado se cubren las capas de masa adhesiva sensible a la presión con un papel siliconizado. Las muestras que se pueden obtener de este modo se denominan ejemplos V1a y V2a.

	Ejemplo comparativo V1a	Ejemplo comparativo V2a
Mw [g/mol]	929.000	--
D (Mw/Mn)	17	--
Valor de K	81	--
Tg [°C]	-55	-48
Reticulante	+ 0,2 % en peso de quelato de Al	--
Acero KK (300 mm/min, 180°) [N/cm]	2,3	3,9
MSW 40 °C, 15 min [μm]	140 (500 g de peso)	230 (100 g de peso)
Proporción biológica de la masa adhesiva (¹⁴ C) [%]	0	0
Compatibilidad con la piel	2,9	2,7
Compatibilidad con componentes electrónicos [%]	32	--

- 15 La comparación muestra de manera inmediata que los polímeros de poliacrilato de base biológica son más compatibles con la piel y también satisfacen mejor las elevadas exigencias para aplicaciones electrónicas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa adhesiva sensible a la presión que comprende un componente de polímero a base de acrilato, caracterizada por que al menos el 50 % de los monómeros empleados para la preparación del componente de polímero en cada caso son por completo de base biológica, es decir, se basan por completo en materias primas renovables.
- 10 2. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, de forma muy preferentemente más del 98 % en peso, de forma extremadamente preferente todos los monómeros empleados para la preparación del componente de polímero se basan por completo en materias primas renovables.
- 15 3. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente de polímero a base de acrilato está compuesto por uno o varios polímeros, basándose al menos uno de los polímeros, en particular varios, preferentemente todos los polímeros en más del 40 % en peso, preferentemente en más del 50 % en peso en ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.
- 20 4. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que como monómero de base biológica se emplea en exclusiva o en parte acrilato de iso-butilo, cuyo componente de alcohol y cuyo componente de ácido acrílico se basan en materias primas renovables.
- 25 5. Masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que se han añadido resinas de pegajosidad, que se basan en una parte predominante, en particular en exclusiva, en materias primas renovables.
- 30 6. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la masa adhesiva sensible a la presión está compuesta en exclusiva por componentes que se basan en materias primas renovables.
7. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que a la masa adhesiva sensible a la presión no se han añadido aditivos que no se basan en materias primas renovables.