

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 000**

51 Int. Cl.:

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2020 PCT/EP2020/073723**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2021 WO21249660**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2020 E 20760463 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 4093781**

54 Título: **Método para producir adhesivos sensibles a la presión (PSA) retirables usando materiales de partida de origen biológico**

30 Prioridad:
10.06.2020 WO PCT/EP2020/066038

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.07.2024

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA (50.0%)
Barrio Sarriena s/n
48940 Leioa (Bizkaia), ES y
BASQUE CENTER FOR MACROMOLECULAR DESIGN AND ENGINEERING, POLYMAT (50.0%)**

72 Inventor/es:
**BADÍA, ADRIÁN;
LEIZA, JOSÉ RAMÓN y
BARANDIARAN, MARÍA JESÚS**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 975 000 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir adhesivos sensibles a la presión (PSA) retirables usando materiales de partida de origen biológico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo técnico de las composiciones poliméricas, especialmente composiciones poliméricas para usar en o como adhesivos, en particular adhesivos sensibles a la presión.

10 Especialmente, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (es decir, a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (es decir, emulsión o látex) preferiblemente de base acuosa (es decir, a base de agua), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión (PSA, por sus siglas en inglés *pressure-sensitive adhesive*), particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua [es decir, agua en estado líquido] en condiciones neutras o básicas/alcalinas), así como a la composición polimérica así producida y a sus diversos usos, empleos y aplicaciones.

15 Además, la presente invención también se dirige a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), especialmente una dispersión (es decir, emulsión o látex) preferiblemente de base acuosa (es decir, a base de agua), que comprende la composición polimérica de la invención y/o que se puede obtener usando la composición polimérica de la invención, así como a sus diversos usos, empleos y aplicaciones.

20 Además, la presente invención también se dirige a un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio, que se puede obtener a partir de la composición polimérica.

25 Finalmente, la presente invención también se refiere a un copolímero aleatorio y/o una composición copolimérica de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (es decir, emulsión o látex) preferiblemente de base acuosa (a base de agua), que comprende dicho copolímero, obtenible por la primera etapa (a) del método de la invención, así como a sus diversos usos, empleos y aplicaciones.

Antecedentes de la invención

30 Debido a las crecientes preocupaciones medioambientales, los procedimientos de reciclaje son cada vez más importantes. Especialmente, el reciclaje de materiales es particularmente eficaz cuando se separan y reciclan individualmente diferentes tipos de materiales. En este contexto es especialmente importante eliminar también, especialmente sin dejar residuos, etiquetas, revestimientos, cintas, etc. de las respectivas superficies (p. ej., de botellas, cajas, bolsas, embalajes, envoltorios, etc.) de, por ejemplo, acero inoxidable, vidrio o plásticos tales como polipropileno (PP), polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), etc.

35 Por lo tanto, los adhesivos usados para fijar o adherir estas etiquetas, revestimientos, cintas, etc. a las respectivas superficies deben ser retirables, especialmente completamente retirables, bajo ciertas condiciones o según se necesite, especialmente usando un método económico y respetuoso con el medio ambiente, mientras que de otra manera o en cualquier otro momento se adhieran de forma segura. En este contexto, sería especialmente ventajoso que dicho adhesivo fuera retirable en condiciones neutras o básicas (es decir, alcalinas), particularmente en contacto con o bajo la acción de soluciones de base acuosa, ya que los materiales que se van a reciclar normalmente se limpian de todos modos en soluciones de base acuosa neutras o básicas (es decir, alcalinas). Además, dichos adhesivos deberían ser fácilmente aplicables y deberían adherirse rápidamente, en particular sin el uso de condiciones extremas.

40 En general, los adhesivos pueden diseñarse para aplicación permanente o retirable. Los adhesivos permanentes forman una unión permanente con la superficie del adherente y sólo pueden retirarse cuando se rompe (es decir, se degrada) el adhesivo. Los adhesivos retirables se unen temporalmente a una superficie y luego, idealmente, se pueden retirar fácilmente sin dejar residuos en la superficie del adherente. Además, los adhesivos también se pueden clasificar por su método de adherencia, es decir, generalmente hay dos tipos diferentes: adhesivos reactivos y no reactivos, cuya clasificación se refiere a si el adhesivo reacciona químicamente con el fin de adherirse a una superficie o no.

45 En este contexto, especialmente en la industria del embalaje y del etiquetado, se usan ampliamente adhesivos no reactivos, en particular los llamados adhesivos sensibles a la presión (PSA) están omnipresentes y han demostrado ser muy eficaces. Los adhesivos sensibles a la presión son materiales viscoelásticos que pueden adherirse fuertemente a superficies sólidas tras la aplicación de una ligera presión de contacto y en tiempos de contacto cortos, es decir, generalmente no se necesita agua, disolvente o calor para activar el adhesivo (es decir, se puede lograr una adherencia instantánea a una superficie sin activación), y que proporcionan suficiente resistencia interna con el fin de no romperse antes de que se rompa la unión entre el adhesivo y la superficie. Las formulaciones de PSA a base de agua son especialmente populares en aplicaciones comerciales porque, entre otras cosas, no contienen COV ni otros vapores nocivos. Por lo tanto, los adhesivos sensibles a la presión como materiales de adherencia instantánea forman parte de nuestra vida diaria, especialmente en lo que respecta a bienes de consumo tales como etiquetas, cintas,

blocs de notas e incluso recubrimientos en productos derivados del papel, así como botellas de acero inoxidable, vidrio, PP, PE o PET e incluso con respecto a la piel humana. Los adhesivos sensibles a la presión, especialmente los adhesivos sensibles a la presión a base de agua, son particularmente populares porque son eficaces en el tiempo, fáciles de aplicar y rentables, al mismo tiempo que son duraderos y versátiles.

- 5 Se han publicado diferentes enfoques para obtener adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, que poseen un cierto grado de degradabilidad o facilidad de retirar en condiciones muy específicas.

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

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

20 Además, también se han probado otros enfoques para producir adhesivos con un cierto grado de degradabilidad o capacidad de retirada. En este contexto, una estrategia química comúnmente empleada es el uso de agentes de pegajosidad solubles en agua/álcali que imparten pegajosidad; los agentes de pegajosidad normalmente son polímeros de masa molecular baja compuestos principalmente de alquilfenoles etoxilados y glicoles lineales o copolímeros de (met)acrilato que contienen cantidades elevadas de grupos carboxilo. Estas resinas de pegajosidad solubles en agua/álcali se pueden añadir a las respectivas formulaciones adhesivas, haciéndolas así retirables, en cierta medida, en agua (p. ej., fría o caliente) y/o en condiciones alcalinas. Sin embargo, una desventaja principal de dicho enfoque es el hecho de que normalmente se necesitan cantidades relativamente grandes (p. ej., entre 50 y 70% en peso) de estos agentes de pegajosidad solubles en agua/álcali y, en condiciones de alta humedad, estos agentes de pegajosidad tienden a migrar del adhesivo hacia o dentro del sustrato adyacente. Además, una vez que se solubilizan los agentes de pegajosidad, los adhesivos no solubles en agua representan un problema de contaminación no degradable. Entre los diferentes tipos de estas resinas de pegajosidad solubles en agua/álcali, se ha comercializado una familia higroscópica sintética basada en polietiloxazolina con el nombre comercial de Aquazole®. Cuando se incorpora entre 50 y 70% en peso de este tipo de resina de pegajosidad en formulaciones adhesivas para aplicaciones de papel, se ha reivindicado un cierto grado de capacidad de retirada (véase el documento US 2009/01767115 A1).

30 Otro enfoque alternativo a las resinas solubles en álcali (agentes de pegajosidad) es el uso de coloides protectores solubles en agua, tales como, p. ej., poli(alcoholes vinílicos), polivinilmetiléteres, polietilenaminas, polietileniminas, polivinilpirrolidonas, derivados de poli(acrilamida), hidroxietilcelulosa o derivados de carboximetilcelulosa, en las respectivas formulaciones adhesivas (véase, p. ej., los documentos US 3,657,396 A o US 5,834,538 A). Estos coloides actúan como estabilizantes durante el proceso de polimerización en emulsión, usando diferentes cantidades dependiendo de la relación de rendimiento deseada, por un lado, y de la sensibilidad al agua, por otro. Como ejemplo, se ha usado polivinilmetiléter en el intervalo de 0,5 a 95% en peso o, alternativamente, carboximetilcelulosa en el intervalo de 0,1 a 30% en peso. Vale la pena mencionar que los derivados de celulosa se han empleado principalmente en aplicaciones de adhesivos para la piel debido a su afinidad química así como a su biocompatibilidad. Para otras aplicaciones y uso universal, estos coloides son menos apropiados. Sobre todo, los coloides tienden a reducir el rendimiento de los adhesivos resultantes.

45 Adrian Badía et al.: "Removable Biobased Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Mixtures of Isosorbide Methacrylate Monomers", *Biomacromolecules*, Vol. 21, No. 11, 22 de mayo de 2020, páginas 4522-4531, se refieren a adhesivos sensibles a la presión a base de agua de origen biológico con capacidad de retirada en agua, que comprende porcentajes pequeños de monómeros de metacrilato basados en isosorbida y comprende además acrilato de 2-octilo y metacrilato de isobornilo.

50 Además, Adrian Badía et al.: "High Biobased Content Latexes for Development of Sustainable Pressure Sensitive Adhesives", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 57, No. 43, 4 de octubre de 2018, páginas 14509-14516, se refieren a adhesivos sensibles a la presión a base de agua con contenidos de origen biológico de hasta 72%, en donde los monómeros acrilato de 2-octilo y metacrilato de isobornilo de origen biológico comerciales se copolimerizan por polimerización en emulsión.

Por lo tanto, en la técnica anterior, no existen composiciones poliméricas de alto rendimiento que sean apropiadas para usar como o en adhesivos sensibles a la presión y que sean degradables o retirables en condiciones predefinidas, especialmente moderadas o suaves, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto

con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que proporcionen, al mismo tiempo, propiedades de rendimiento buenas o incluso mejoradas, particularmente adhesividad y adherencia así como cohesividad, especialmente para una multitud de diferentes usos y aplicaciones y/o para uso universal. Además, la mayoría de los enfoques de la técnica anterior proporcionan adhesivos sensibles a la presión que son meramente sintéticos o se basan en un contenido de origen biológico muy bajo o insignificante.

Objetos de la presente invención

Por lo tanto, lo que se necesita son adhesivos sensibles a la presión (PSA) que sean retirables en condiciones (pre)definidas, especialmente suaves o moderadas, particularmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), y que al mismo tiempo posean propiedades adhesivas de alto rendimiento, en particular propiedades de PSA de alto rendimiento, tales como p. ej. adhesividad, especialmente para una multitud de usos y aplicaciones diferentes y/o especialmente para uso universal. La expresión "retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas)", como se usa en la presente invención, se refiere en particular a la facilidad de retirar los adhesivos de la invención en contacto con agua (es decir, agua en estado líquido) en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

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

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

Especialmente, en vista de la técnica anterior descrita antes en el presente documento, otro problema subyacente a la presente invención es en especial proporcionar una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), especialmente una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) que se puede usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), preferiblemente en forma de una dispersión de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión o látex), cuya composición polimérica debe evitar al menos parcialmente o al menos superar esencialmente las desventajas y/o inconvenientes antes mencionados de la técnica anterior.

Especialmente, otro problema particular más abordado por la presente invención es el de proporcionar una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), preferiblemente en forma de una dispersión de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión o látex), particularmente para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuya composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, proporciona una adherencia eficaz y duradera y, al mismo tiempo, retirable cuando se somete a un tratamiento en condiciones definidas y particularmente neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas).

Además, es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un método respectivo para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), preferiblemente en forma de una dispersión de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión o látex), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuya composición polimérica y su respectivo método de producción deberá ser compatible con los requisitos y limitaciones ambientales, evitando especialmente el uso de ingredientes o materiales nocivos y/o tóxicos (tales como, p. ej., compuestos orgánicos volátiles, COV, etc.) y/o que no generen residuos altamente contaminados. También es deseable un alto contenido de origen biológico (es decir, uso de materias primas o materiales de partida de origen biológico).

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

Especialmente, otro objeto más de la presente invención es proporcionar y/o desarrollar una nueva composición

5 polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), preferiblemente en forma de una dispersión de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión o látex), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), que es especialmente apropiado para usar como o en adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y muestra propiedades mejoradas, especialmente una adherencia mejorada, mientras que al mismo tiempo es compatible con el medio ambiente, económica y rentable en su producción, así como fácil usar y aplicar.

10 Además, también es otro objeto más de la presente invención proporcionar un copolímero aleatorio que comprende grupos ácido carboxílico libres o, en un medio alcalino, grupos carboxilato en el exterior de las partículas copoliméricas, y cuando se incorpora en una composición polimérica (es decir, red polimérica), especialmente mediante injerto, conduce a la capacidad de retirada de dicho polímero en condiciones definidas y particularmente neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), cuyo copolímero aleatorio es particularmente apropiado para ser incorporado en una composición polimérica, especialmente una composición polimérica que se puede usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, preferiblemente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), y/o cuyo copolímero aleatorio es, uno por un lado, particularmente apropiado para usar como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en un método de copolimerización y cuyo copolímero aleatorio es, por otro lado, particularmente apropiado para proporcionar una composición polimérica con grupos ácido carboxílico libres, lo que conduce particularmente, cuando se incorpora a una composición polimérica (es decir, red polimérica), a la capacidad de retirada en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas.

15 Finalmente, es otro objeto más de la presente invención proporcionar un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas), particularmente en la forma de una composición de base acuosa (a base de agua) o basada en disolvente (a base de disolvente) (particularmente en forma de una composición de base acuosa), preferiblemente en forma de una dispersión (es decir, emulsión o látex), cuyo adhesivo muestra propiedades mejoradas, adherencia especialmente mejorada, siendo al mismo tiempo retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) y/o siendo simultáneamente compatible con el medio ambiente, económica y rentable en su producción así como fácil de usar y aplicar. Sobre todo, también es deseable un alto contenido de origen biológico (es decir, uso de materias primas o materiales de partida de origen biológico).

Compendio de la invención

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

35 Además, según un **segundo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) como se define en la reivindicación independiente 12; realizaciones adicionales y especialmente ventajosas de la composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) de la invención son el objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.

40 Además, según un **tercer** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de la composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) de la invención, como se define en la reivindicación independiente 15.

Además, según un **cuarto** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un adhesivo que comprende una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) de la invención, como se define en la reivindicación 16.

45 Además, según un **quinto** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de un adhesivo de la invención como se define en la reivindicación independiente 17.

Además, según un **sexto** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere a un copolímero de injerto de la invención, como se define en la reivindicación independiente 18.

50 Finalmente, según un **séptimo** aspecto de la presente invención, la presente invención también se refiere al uso de un copolímero aleatorio y/o una composición copolimérica de la invención, como se define en la reivindicación independiente 19.

Antes de que la presente invención se describa con más detalle a continuación, se dan las siguientes observaciones generales:

55 Se apreciará, y se entiende, que, a continuación, las características, realizaciones, configuraciones o similares que se describen o citan en lo sucesivo para solo un aspecto de la presente invención o con el fin de evitar repeticiones, por supuesto, también se aplican correspondientemente y mutatis mutandis en relación con todos los demás aspectos de

la presente invención.

Además, también se apreciará y se entiende que todas las características, realizaciones, configuraciones individuales o similares también deben entenderse y también se describen en sus respectivas combinaciones entre sí.

5 Además, se apreciará que, en el caso de cualquier valor, número, cifra, intervalos, etc. indicado a continuación, cualquier intervalo, etc. expuesto no debe entenderse de manera restrictiva sino meramente ilustrativa o ejemplar. Será evidente para experto en la técnica que, dependiendo del caso individual y/o según la aplicación respectiva, es posible desviarse de los intervalos, cifras, valores, etc. expuestos, sin salirse del alcance de la presente invención.

10 Además, cualesquiera valores, números, cifras, intervalos, parámetros y similares indicados en lo sucesivo pueden determinarse o verificarse, en principio, mediante métodos de determinación estandarizados o expresamente especificados o también por métodos de determinación bien conocidos per se para los expertos en la técnica.

15 Además, en relación con cualesquiera indicaciones relativas o porcentuales citadas a continuación, en particular cantidades basadas en peso, se entiende que estas indicaciones, en el contexto de la presente invención, deben ser seleccionadas y/o combinadas por un experto en la técnica de manera que la suma total resultante - incluyendo, cuando corresponda, cualquier componente/ingrediente adicional - siempre resulte en 100% o 100% en peso, respectivamente.

Habiendo expuesto esto y con estas disposiciones, la presente invención se describirá con más detalle en lo sucesivo.

Descripción detallada de la invención

20 Según un **primer** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa, especialmente en forma de una dispersión para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión,

en donde el método comprende un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas, en donde:

(a) en una primera etapa (a), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en donde

25 (i) el monómero (resto) (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014,

30 (ii) el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,

35 (iii) el monómero (resto) (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono;

para producir un primer copolímero (A) que comprende restos (i), (ii) y (iii), cada uno como se define antes en el presente documento y contiene grupos carboxílicos libres $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, seguido de una conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato $-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$,

40 en donde, en la primera etapa (a), los monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) se usan en una relación en peso (i) / (ii) / (iii) de (30-93) / (2-25) / (5-45),

en donde la primera etapa (a) se realiza hasta que se ha alcanzado una masa molecular media en peso (M_w) del primer copolímero (A) en el intervalo de 2.000 a 50.000 Dalton, en donde la masa molecular media en peso (M_w) se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano,

45 en donde la primera etapa (a) se lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez (AV) determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, determinado por valoración según la norma ASTM D664;

posteriormente

50 (b) en una segunda etapa (b), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i) y (ii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión de radicales, en presencia del primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato obtenido de la etapa (a),

en donde los monómeros (restos) (i) y (ii) corresponden a las definiciones anteriores, sin embargo, con la condición de que los monómeros (restos) (i) y (ii) usados en la segunda etapa (b) pueden ser iguales o diferentes a los usados en la primera etapa (a),

- 5 para producir un copolímero de injerto (B) que comprende una estructura copolimérica de restos (i) y (ii) obtenida de la copolimerización de la segunda etapa (b) y que está unida covalentemente con el primer copolímero (A) mediante injerto.

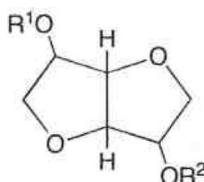
10 Por lo tanto, en el caso de la presente invención, el método de la invención conduce a un copolímero de injerto que comprende los restos antes definidos (i), (ii) y (iii), especialmente en distribución aleatoria, que son los tres restos o monómeros diferentes a partir de los cuales se puede obtener el copolímero de injerto resultante mediante el método de copolimerización en dos etapas de la invención. Especialmente, el copolímero de injerto comprende una estructura copolimérica que comprende restos (i) y (ii), cuya estructura copolimérica está unida covalentemente, mediante injerto, con otra estructura copolimérica que comprende restos (i), (ii) y (iii).

15 Como han descubierto sorprendentemente los autores de la invención, el método de dos etapas de la invención, en donde, en una primera etapa (a), se produce un primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato libres y después, en una segunda etapa (b), el primer copolímero que contiene grupos carboxilato libre se injerta con una estructura copolimérica producida en la segunda etapa (b) para producir un copolímero de injerto (B) que contiene grupos ácido carboxílico libres, cuyo copolímero de injerto (B) y la composición polimérica que contiene dicho copolímero de injerto (B), respectivamente, es sorprendentemente apropiado para usar como o en adhesivos sensibles a la presión que se pueden retirar en condiciones predefinidas, especialmente moderadas o suaves (p. ej., en condiciones neutras o básicas/alcalinas) y que proporcionan, al mismo tiempo, propiedades de rendimiento buenas o incluso mejoradas, particularmente adhesividad/adherencia pero también cohesión, particularmente para una multitud de usos y aplicaciones diferentes y/o para uso universal, respectivamente.

20 Sorprendentemente, los grupos ácido carboxílico libres o los grupos carboxilato libres, respectivamente, que contiene el primer copolímero (A) pueden ejercer múltiples funciones en la segunda etapa (b) del procedimiento de la invención (es decir, durante la reacción de copolimerización por injerto de la segunda etapa) y sorprendentemente ejercen múltiples funciones también dentro de la estructura copolimérica resultante, es decir, proporcionando capacidad de retirada en las condiciones definidas anteriormente, proporcionando opcionalmente reticulaciones adicionales por medio de injerto dentro de la estructura copolimérica, y también mejorando tanto la adhesividad como la cohesividad de la estructura copolimérica.

30 El propio resto (ii) es un monómero mono o difuncional que se deriva de isosorbida o (iso)borneol. En este contexto, la expresión "derivado de isosorbida o (iso)borneol" significa particularmente que una isosorbida o un (iso)borneol forma un esqueleto base del monómero/resto (ii); en otras palabras, esto significa que un esqueleto bicíclico basado en isosorbida o un esqueleto bicíclico basado en (iso)borneol está comprendido o contenido en el resto (ii) y, por consiguiente, se incorpora al copolímero final resultante. De nuevo en otras palabras, la expresión "derivado de isosorbida" o "derivado de (iso)borneol" en este contexto indica particularmente una isosorbida o (iso)borneol que se ha sometido a una reacción, especialmente una reacción de esterificación, con el fin de añadir a o incorporar en la isosorbida o (iso)borneol, respectivamente, el al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, un doble enlace carbono-carbono); es decir, incorporar así a o en el esqueleto de isosorbida o (iso)borneol un grupo funcional o sustituyente nuevo o adicional, preferiblemente un grupo funcional (met)acrílico. Por lo tanto, el resto (ii) no comprende la propia isosorbida o (iso)borneol sino más bien su derivado que comprende un esqueleto base de isosorbida o (iso)borneol que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (met)acrílico (es decir, un radical (met)acrílico), en lugar del(de los) grupo(s) hidroxilo de la isosorbida no sustituida o un (iso)borneol.

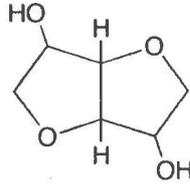
45 Por consiguiente, el resto basado en isosorbida (ii) como se usa en la presente invención puede representarse por la siguiente fórmula general, en la que R^1 representa un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono) y en la que R^2 representa un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono) en el caso del monómero difuncional o hidrógeno en el caso del monómero monofuncional:



50 El compuesto isosorbida, también conocido como *D*-isosorbida, 1,4:3,6-dianhidro-*D*-sorbitol, 1,4:3,6-dianhidro-*D*-glucitol, 1,4-dianhidrosorbitol o (3*R*,3*aR*,6*S*,6*aR*)-hexahidro-furo[3,2-*b*]furan-3,6-diol (según la IUPAC = Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), es un compuesto químico bicíclico del grupo de los heterociclos dioles y que contienen oxígeno, que contienen dos anillos de furano condensados. La propia isosorbida se obtiene, p. ej., por

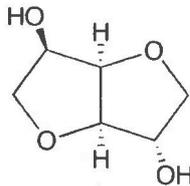
deshidratación catalizada por ácido de *D*-sorbitol, que produce el furanoide monocíclico sorbitán, que, tras deshidratación adicional, forma el derivado bicíclico de furofurano isosorbida. De nuevo, el *D*-sorbitol se obtiene, p. ej., por hidrogenación catalítica de *D*-glucosa, que a su vez se produce por hidrólisis del almidón.

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

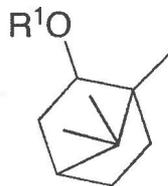


5

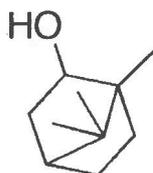
Por lo tanto, la isosorbida es un material químico de origen vegetal o biológico a partir de la cual se pueden obtener derivados biodegradables de diversas funcionalidades. La *D*-isosorbida es un isómero específico con una conformación distinta, que se ilustra con la siguiente fórmula:



- 10 Por lo tanto, los dos grupos hidroxilo secundarios en el sistema bicíclico en forma de V de la fórmula anterior poseen diferentes orientaciones, lo que conduce a diferentes reactividades químicas. Por lo tanto, es posible una monoderivatización selectiva de isosorbida. El grupo hidroxilo en la posición 5 está orientado *endo* y forma un enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno en el anillo de furano adyacente. Esto hace que el grupo hidroxilo en la posición 5 sea más nucleófilo y más reactivo que el grupo hidroxilo orientado *exo* en la posición 2.
- 15 En el caso de la presente invención, la estructura del resto (ii) basada en isosorbida o derivada de isosorbida está modificada, si se compara con la propia isosorbida como se representa mediante las fórmulas anteriores, por sustitución de uno o ambos grupos hidroxilo de la isosorbida por un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono), especialmente un resto metacrílico (radical), es decir, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2)\text{-C}(\text{O})\text{-}$.
- 20 El compuesto (iso)borneol, también conocido como *endo/exo*-1,7,7-trimetil-biciclo[2.2.1]heptan-2-ol (según la IUPAC = Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), es un compuesto orgánico bicíclico y un derivado terpénico, en donde existen dos enantiómeros diferentes de borneol. En el (iso)borneol, el grupo hidroxilo está situado en una posición *exo*. El borneol se encuentra de forma natural en más de 260 plantas y se encuentra, por ejemplo, en los aceites de cítricos, pera, pino y especias como la nuez moscada, jengibre y tomillo.
- 25 Además, el resto basado en (iso)borneol (ii) se puede representar por la siguiente fórmula general, en donde R^1 representa un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono):



La molécula de (iso)borneol se puede representar por la siguiente fórmula estructural:

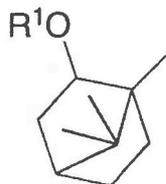


30

En el caso de la presente invención, la estructura del resto (ii) basada en (iso)borneol o derivada de (iso)borneol está

modificada, si se compara con el propio (iso)borneol representado por la fórmula anterior, por sustitución del grupo hidroxilo del (iso)borneol por un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente por un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico.

5 Por consiguiente, el resto basado en (iso)borneol (ii) tal como se usa en la presente invención se puede representar por la siguiente fórmula general, en donde R¹ representa un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono):



10 Además, la expresión "mono o difuncional" en el contexto de monómero/resto (ii) se refiere al sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono). Por lo tanto, un monómero bicíclico monofuncional comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono) y un monómero bicíclico difuncional comprende dos sustituyentes, cada uno de los cuales comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono).

15 Además, injerto se refiere al procedimiento de producción de un copolímero de injerto, en donde un copolímero de injerto es un copolímero segmentado con una cadena principal lineal de un compuesto (que, sin embargo, puede comprender varios restos diferentes) y ramas distribuidas aleatoriamente de otro compuesto (que también puede comprender varios restos diferentes). Uno de los ejemplos más conocidos de un copolímero de injerto es el poliestireno de alto impacto, que consiste en una cadena principal de poliestireno con cadenas injertadas de polibutadieno.

20 Un copolímero de injerto se puede producir según tres métodos diferentes (es decir, método de "injerto sobre", método de "injerto desde" y método de "injerto a través") o sus respectivas combinaciones. "Injerto sobre" se refiere al uso de una cadena principal con grupos funcionales que están distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena y cuyos grupos funcionales son reactivos y se forma un copolímero de injerto mediante una reacción de acoplamiento en estos grupos funcionales reactivos. "Injerto desde" se refiere al uso de una cadena principal macromolecular con sitio reactivo, en donde estos sitios reactivos se pueden modificar para iniciar la funcionalidad; luego se pueden añadir más monómeros y copolimerizar para formar nuevas cadenas poliméricas. El "injerto a través", también conocido como
25 método del macromonómero, se refiere a la copolimerización de un macromonómero con nuevos monómeros (radicales).

30 Sin querer estar limitados por ninguna teoría específica, el procedimiento de injerto que tiene lugar en la segunda etapa (b) del presente método puede considerarse predominantemente como un procedimiento de "injerto a través": las cadenas en crecimiento reaccionan en o con los dobles enlaces colgantes presentes en el copolímero (A). En particular, esto se aplica cuando el resto/monómero (ii) es un monómero difuncional, es decir, comprende dos sustituyentes, que comprende cada uno un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono) y preferiblemente comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un resto (radical) (met)acrílico (p. ej., en el caso de monómeros bicíclicos difuncionales de la siguiente fórmula (1b) usados como resto/monómero (ii)). En el caso de un monómero bicíclico monofuncional, p. ej. de las siguientes fórmulas (1a) y/o (1c), usado como resto/monómero
35 (ii), no hay dobles enlaces colgantes, de modo que en este caso el injerto todavía puede producirse por abstracción de átomos de H en unidades de monómero acrilato del copolímero (A); es decir, se abstraen átomos de H lábiles, creando así un radical en la cadena del copolímero (A) que puede añadir monómero y, por lo tanto, crear una nueva cadena a la que se habría unido el copolímero (A); en el último caso, el injerto tiende a producirse principalmente como una propagación de "injerto desde". Esta reacción también puede ocurrir para restos/monómeros difuncionales (ii),
40 pero es menos probable porque la propagación a un doble enlace es más rápida que la reacción de abstracción.

45 La presente invención, particularmente el método de la invención así como la composición polimérica de la invención así producida y sus usos y aplicaciones así como el copolímero de injerto de la invención y el copolímero aleatorio de la invención así producido y sus usos y aplicaciones, está vinculado a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen significativamente la presente invención frente a la técnica anterior y que indican el importante progreso técnico y de inventiva que implica la presente invención en comparación con la técnica anterior.

50 El método de la invención se concibe como una polimerización en emulsión (sembrada) de dos etapas, especialmente una polimerización en emulsión (sembrada) semicontinua de dos etapas: En una primera etapa (a), se produce un copolímero aleatorio (es decir, el primer copolímero (A)) por polimerización en emulsión, y este producto que resulta de la primera etapa (a) se puede usar como una semilla, como un emulsionante y como un estabilizante en una segunda etapa (b) posterior; así, la segunda etapa (paso) (b) posterior se lleva a cabo como una denominada polimerización sembrada, en particular como una polimerización en emulsión sembrada, produciendo un copolímero de injerto.

Típicamente, el método general de la presente invención, es decir, tanto la primera etapa (a) como también la segunda etapa (b), se llevan a cabo como una polimerización en emulsión, particularmente como una polimerización en emulsión por radicales.

- 5 El método de la presente invención, así como la composición polimérica resultante, son respetuosos con el medio ambiente y/o compatibles con el medio ambiente en varios aspectos y, en particular, cumplen también los requisitos medioambientales más recientes: El método general de la presente invención, es decir, tanto la primera etapa (a) como la segunda etapa (b) se realizan preferiblemente en un vehículo o medio líquido de base acuosa (es decir, a base de agua). Por lo tanto, se puede evitar por completo y de forma eficaz el uso de compuestos orgánicos volátiles (COV) (por supuesto, excepto los monómeros usados). Por lo tanto, también la composición polimérica de la invención
- 10 resultante, preferiblemente dispersión (es decir, emulsión o látex), está concebida en una base o formulación simplemente preferiblemente de base acuosa (a base de agua), de modo que también en relación con su uso o aplicación no tienen que manipularse sustancias orgánicas volátiles. Por consiguiente, tanto el método de la invención como la composición polimérica resultante de la presente invención son altamente respetuosos con el medio ambiente y, por lo tanto, cumplen también los requisitos más recientes en cuanto a compatibilidad medioambiental.
- 15 Cuando el método general de la presente invención se lleva a cabo según una realización preferida, en donde se lleva a cabo en un sistema o medio de vehículo de base acuosa (a base de agua), se evitan por completo las aguas residuales o los residuos contaminados con sustancias orgánicas. Esto facilita la realización y manipulación del método de la invención y la composición polimérica resultante y contribuye a la alta compatibilidad medioambiental de la presente invención. Por lo tanto, la invención también es aplicable a nivel industrial o en un nivel a gran escala, respectivamente.
- 20

Además, para la síntesis o producción de la composición polimérica de la invención en su conjunto, se pueden usar materias primas de origen biológico. La composición polimérica puede tener un contenido biológico de hasta 71%, lo que da como resultado una compatibilidad medioambiental especialmente alta y una reducción significativa de la llamada huella de carbono.

- 25 El método de la invención se puede llevar a cabo como un procedimiento continuo, especialmente como un procedimiento continuo en un solo recipiente, o, alternativamente, las etapas (a) y (b) se pueden realizar por separado. Cuando se realizan las etapas (a) y (b) por separado, se puede producir y almacenar una mezcla maestra del primer copolímero (A) (en donde para almacenar el primer copolímero (A) los grupos carboxílicos libres no se pueden convertir todavía en grupos carboxilato; es decir la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato sólo puede
- 30 realizarse inmediatamente antes de la segunda etapa (b)). Por lo tanto, también por estas razones, la invención también es aplicable a un nivel industrial o un nivel a gran escala, respectivamente.

- Sobre todo, la presente invención proporciona composiciones poliméricas de alto rendimiento, que se pueden usar especialmente como o en un adhesivo, especialmente como o en un adhesivo sensible a la presión, particularmente como o en un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas): Por un lado, la composición polimérica de la invención, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona excelentes propiedades de adherencia; por otro lado, la composición polimérica de la invención, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), se puede retirar en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas, especialmente sin dejar ningún residuo relevante en la superficie del adherente. Estas propiedades, entre otras, distinguen significativamente la presente composición polimérica de las composiciones de la técnica anterior, es decir, la composición polimérica de la invención, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), unifica al mismo tiempo excelentes propiedades de adherencia, por un lado, y una superior capacidad de retirada en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas, especialmente sin dejar ningún residuo significativo en el adherente, por otro lado.
- 35
- 40
- 45

- Cuando se usa un monómero bicíclico difuncional derivado de isosorbida como monómero (resto) (ii), especialmente isosorbida dimetacrílica, que permite el injerto en la segunda etapa (b) (es decir, funciona como un agente de reticulación) y comprende grupos funcionales, especialmente grupos éster, (que, cuando se incorporan en una composición polimérica [es decir, red polimérica], conduce a una capacidad de retirada mejorada en condiciones neutras o básicas/alcalinas), dicho monómero bicíclico difuncional derivado de isosorbida, especialmente isosorbida dimetacrílica, ya puede proporcionar una especie de doble funcionalidad: por un lado, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una resistencia adhesiva eficaz y mejorada, especialmente tanto adherencia como cohesión mejoradas. Por otro lado, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como adhesivo, especialmente como un adhesivo sensible a la presión, particularmente como un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), se puede retirar en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y por lo tanto despegar y/o retirar y/o liberar del adherente básicamente sin dejar ningún residuo significativo. Por lo tanto, se puede proporcionar un adhesivo con o en la forma de la composición polimérica de la invención que se adhiere permanentemente hasta que se somete a un
- 50
- 55
- 60

tratamiento intencionado y específico en condiciones neutras o básicas (alcalinas), que da como resultado la retirada y/o liberación y/o despegado del adherente (es decir, sin dejar ningún residuo).

Además, cuando se usa un monómero bicíclico monofuncional derivado de isosorbida como monómero (resto) (ii), se usa especialmente isosorbida monometacrílica, que comprende un grupo hidroxilo y, por lo tanto, es capaz de formar enlaces de hidrógeno, proporcionando también una especie de doble funcionalidad: por un lado, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una fuerza adhesiva eficaz y mejorada debido a los enlaces de hidrógeno formados con el sustrato y debido a la formación de enlaces de hidrógeno dentro de la composición polimérica, lo que proporciona una fuerza intrínseca mejorada (comparable a la fuerza intrínseca proporcionada por los agentes de reticulación). Especialmente, una alta densidad de enlaces de hidrógeno conduce a una mayor resistencia al flujo y cambia el comportamiento de deformación de viscoso a elástico. Por otro lado, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), se puede retirar en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y por lo tanto despegar y/o retirar y/o liberar del adherente básicamente sin dejar ningún residuo significativo, especialmente porque los enlaces de hidrógeno formados con el sustrato y formados intrínsecamente se rompen fácilmente en presencia de agua. Por lo tanto, se puede proporcionar un adhesivo con o en forma de la composición polimérica de la invención con adherencia mejorada pero también con capacidad de retirada mejorada.

En este sentido, los enlaces de hidrógeno son enlaces físicos reversibles que pueden reforzar la matriz polimérica (fuerza intrínseca), pero, no obstante, permiten el movimiento molecular. En general, los enlaces de hidrógeno mejoran la fuerza cohesiva en una red polimérica usada como o en un adhesivo.

Además, cuando se usa un monómero bicíclico monofuncional derivado de (iso)borneol como monómero (resto) (ii), especialmente (iso)borneol monometacrílico, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea T_g muy alta (es decir, una T_g de aproximadamente 150°C). C), se proporciona rigidez e inflexibilidad a la red polimérica y, por lo tanto, se mejora la cohesividad. Por lo tanto, se mejora el comportamiento similar a sólido del material resultante. Por consiguiente, debido a la estructura química rígida resultante de la estructura bicíclica voluminosa, se proporciona una cohesividad mejorada y además se puede ajustar la T_g del copolímero resultante (es decir, tanto del primer copolímero (A) como también del copolímero de injerto (B)) adaptando la cantidad de monómero (resto) (ii) usada en el método de la invención. Además, la composición polimérica, especialmente cuando se usa en o como un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), se puede retirar sin dejar ningún residuo debido a la mayor cohesividad, cuya cohesividad también se mantiene alta durante el procedimiento de desunión, especialmente se puede garantizar un fallo adhesivo en lugar de un fallo cohesivo. Por lo tanto, se puede proporcionar un adhesivo con o en forma de la composición polimérica según la invención con una cohesividad mejorada también durante la retirada, sin dejar así ningún residuo. Además, el (iso)borneol monometacrílico se puede proporcionar con un contenido biológico muy alto de aproximadamente 73%, mejorando así la alta compatibilidad medioambiental de la composición polimérica y reduciendo significativamente la denominada huella de carbono.

Por consiguiente, dependiendo de cuál de los monómeros antes descritos se use como monómero (resto) (ii) o qué combinación de monómeros se use, las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas, las propiedades adhesivas y las propiedades de despegado, se pueden ajustar o adaptar con respecto a la aplicación final. En particular, se pueden adaptar la temperatura de transición vítrea T_g , la adhesividad, la cohesividad y la capacidad de retirada de la composición polimérica resultante. En este contexto, cada uno de los monómeros usables como monómero (resto) (ii), especialmente su combinación, mejora la fuerza adhesiva y/o cohesiva a la vez que permite una fácil retirada o despegado en condiciones neutras o básicas (alcalinas), sin embargo, sin ningún despegado o retirada en entornos con alta humedad; particularmente se mejora especialmente la desunión sin dejar ningún residuo.

Además, cuando se incorporan los monómeros antes definidos como restos (ii), especialmente su combinación, en el copolímero comprendido por la composición polimérica de la invención, preferiblemente la dispersión (es decir, emulsión o látex), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), no se necesitan agentes de pegajosidad ni otros monómeros o polímeros solubles en agua para proporcionar un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, con excelentes propiedades mecánicas y de adherencia así como otras propiedades y sin embargo permite una retirada esencialmente completa y fácil.

En la primera etapa (a) del método de la invención, el uso del monómero (iii) conduce a un primer copolímero (A) (también llamado de forma sinónima "ASR" = "resina soluble en álcali") que contiene grupos carboxílicos libres -C(O)-OH. Estos grupos carboxílicos libres se sitúan en el exterior de las partículas poliméricas que resultan de la primera etapa (a). Estas partículas poliméricas que contienen grupos carboxílicos libres en su exterior se pueden neutralizar fácilmente por la adición de un agente alcalino, de modo que los grupos carboxílicos libres se convierten en grupos carboxilato -C(O)-O⁻. Las partículas poliméricas que contienen grupos carboxilato libres en su exterior pueden actuar entonces como un emulsionante, como una semilla y/o como un estabilizante en la segunda etapa (b); por lo tanto, en la segunda etapa (b), no se necesitan emulsionantes y/o estabilizantes adicionales. Debido al procedimiento de polimerización en emulsión sembrada y debido a la falta de monómeros adicionales (restos) (iii) en la segunda etapa

(b), se puede garantizar que los grupos ácido carboxílico libres o los grupos carboxilato, respectivamente, permanezcan en el exterior de las partículas poliméricas que resultan del procedimiento general según la presente invención (véanse también las Figs. 15 y 16). Cuando la composición polimérica que comprende copolímero de injerto (B) se usa como o en un adhesivo, las partículas de polímero contienen grupos ácido carboxílico libres en el exterior, que fortalecen la red pero también proporcionan mayor flexibilidad debido a la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno que son fuertes pero flexible. Por consiguiente, debido a la presencia de grupos carboxílicos libres en el exterior de las partículas poliméricas, las fibras adhesivas son reforzadas.

Además, los grupos carboxílicos libres en el exterior de las partículas poliméricas conducen a la retirada fácil y rápida del respectivo adhesivo sensible a la presión en condiciones neutras o básicas (alcalinas). Cuando se ponen en contacto con una solución especialmente alcalina, los grupos carboxílicos libres se convierten de nuevo en grupos carboxilato (es decir, ionización), lo que da como resultado la capacidad de retirada del adhesivo, especialmente sin dejar ningún residuo. Por lo tanto, los grupos carboxílicos libres en el exterior de las partículas poliméricas conducen a partículas de polímero solubles en álcali. En especial, esto da como resultado un adhesivo que se puede retirar completamente, especialmente sin dejar ningún residuo, p. ej. en un periodo de tiempo de, p. ej., 10 a 20 minutos. En relación con esto, para dicha retirada rápida es suficiente, p. ej., un medio ligeramente alcalino con un pH de, p. ej., aproximadamente 10 (véase también la Fig. 17).

Por consiguiente, la composición polimérica o el copolímero de injerto (B) que resulta del procedimiento de la invención se puede retirar fácil y rápidamente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) cuando se usa como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión. Esta capacidad de retirada fácil y rápida resulta especialmente de los grupos ácido carboxílico libres en el exterior del copolímero de injerto (B), pero está respaldada además por el resto (ii), especialmente por cada uno de los posibles monómeros adecuados para usar como monómero (resto) (ii), particularmente monometacrilato de isosorbida, dimetacrilato de isosorbida, metacrilato de (iso)borneol o sus combinaciones, especialmente debido a la presencia de grupos que forman enlaces de hidrógeno (p. ej., grupos hidroxilo) y grupos éster, que se rompen en condiciones neutras o básicas.

La capacidad de retirada del PSA, en especial del copolímero de injerto (B) usado como o en un PSA, se puede controlar además en condiciones definidas. En este contexto, se pueden controlar en particular tanto el lugar como la velocidad de la retirada; especialmente dicha capacidad de control de la retirada es posible mediante la selección específica de monómero (resto) (iii) y su cantidad respectiva usada en la primera etapa (a), especialmente la cantidad de grupos carboxílicos libres situados en el exterior de las partículas de polímero (es decir, copolímero de injerto (B)). Además, también la selección del monómero (resto) (ii) usado en las etapas (a) y (b), especialmente qué monómero o combinación de monómeros se usa, el grado de injerto dentro de la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica, puede influir en la capacidad de retirada; especialmente, el número de grupos funcionales, especialmente grupos que forman enlaces de hidrógeno (p. ej., grupos hidroxilo) y grupos éster, que se rompen en condiciones neutras o básicas, influyen directamente tanto en el lugar exacto como en la velocidad de retirada. En este contexto, la velocidad de retirada aumenta con el número de los respectivos grupos funcionales, especialmente grupos éster y grupos que forman enlaces de hidrógeno, dentro del copolímero (que han sido introducidos por el resto (ii)).

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

El grado de reticulación o la cantidad de injerto dentro de la composición polimérica de la invención o dentro del copolímero de injerto (B) también es fácilmente ajustable y controlable, especialmente con respecto al monómero (resto) (ii) específico o combinación de monómeros (restos) (ii) incorporados en el copolímero y su relación, especialmente la cantidad de monómero bicíclico difuncional que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) y, por lo tanto, también se pueden ajustar el grado de hinchamiento y/o la capacidad de hinchamiento de la composición polimérica o las películas producidas a partir de la composición polimérica según el uso o aplicación específica.

Además, controlando el grado de reticulación, también se puede controlar la microestructura del copolímero comprendido por la composición polimérica, lo que de nuevo influye directamente en la calidad y/o el rendimiento de la composición polimérica o de las películas producidas a partir de la composición polimérica.

Además, también se puede controlar y/o adaptar la masa molecular (que también puede denominarse de forma sinónima masa molar), especialmente la masa molecular media en peso (Mw) del copolímero, particularmente de las moléculas de polímero (es decir, partículas), de la composición polimérica. Esto se puede hacer durante su producción, p. ej., mediante la selección del monómero (resto) (ii) y/o la incorporación de agentes de transferencia de cadena (CTA) y/o un agente de reticulación opcional, especialmente seleccionando el monómero (resto) (ii) y/o o agente de

transferencia de cadena (CTA) y/o agente de reticulación con respecto a sus respectivas naturaleza química, propiedades fisicoquímicas y/o cantidades.

5 El monómero (resto) (ii) de la invención, especialmente el monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), normalmente se puede usar como un monómero duro, es decir, el homopolímero de la mezcla o de cada monómero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C.

10 Por lo tanto, la composición polimérica de la invención resultante puede comprender un copolímero que comprende, entre otros, restos (i) y (ii) que tienen características diferentes, en concreto: el resto (i) basado en/derivado de al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C, especialmente de -60°C a -20°C, por un lado, y el resto (ii) que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional, especialmente derivado de isosorbida o (iso)borneol, que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (es decir, doble enlace carbono-carbono), cuyo(s) homopolímero(s) normalmente tiene(n) una temperatura de transición vítrea $T_g^{(ii)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, por otra parte. Por consiguiente, el resto (i), debido a la temperatura de transición vítrea relativamente baja $T_g^{(i)}$, forma una parte (resto) blanda o flexible en el copolímero general de la composición polimérica, mientras que el resto (ii), debido a la temperatura de transición vítrea relativamente alta $T_g^{(ii)}$, forma una parte (resto) rígida o inflexible en el copolímero general de la composición polimérica.

20 El copolímero resultante es, por lo tanto, por así decirlo un copolímero "híbrido" que comprende al menos un resto (i) que tiene características blandas o flexibles, por un lado, y también al menos un resto (ii) que tiene características rígidas o inflexibles, por el otro lado.

25 En relación con la aplicación de la composición polimérica que comprende dicho copolímero, el resto (i) que tiene características blandas o flexibles proporciona flexibilidad y fluidez mejoradas (p. ej., humectabilidad mejorada del adherente, pegajosidad, despegado, etc.) y durabilidad prolongada (p. ej., longevidad), dando como resultado así adhesivos sensibles a la presión mejorados que tienen suficiente fluidez para humedecer el adherente y formar una unión pero también suficiente resistencia al flujo con el fin de permanecer adheridos al adherente cuando se aplica tensión, mientras que el resto (ii) que tiene características rígidas o inflexibles proporciona mejores propiedades mecánicas, especialmente cuando se usan en o como adhesivos, particularmente adhesivos sensibles a la presión (tales como, p. ej., mejore despegado, valores de cizalladura, etc.) y, por lo tanto, una adherencia mejorada al adherente. Por consiguiente, al usar el método de la invención para producir un adhesivo sensible a la presión según la presente invención, se puede mejorar el rendimiento general del adhesivo sensible a la presión resultante, especialmente con respecto a la adherencia y la cohesión al mismo tiempo, particularmente si se compara con adhesivos sensibles a la presión conocidos de la técnica anterior.

35 Como ya se ha definido antes en el presente documento, el resto (ii) y/o el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional, especialmente derivado de isosorbida o (iso)borneol, que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), que comprende preferiblemente grupos funcionales, especialmente grupos éster, que, cuando se incorporan en una composición polimérica (es decir, red polimérica), conducen a la capacidad de retirada en condiciones neutras o básicas (alcalinas), y también los grupos hidroxilo que forman enlaces de hidrógeno que fortalecen la red polimérica a la vez que se mantiene flexible y que se pueden romper en condiciones neutras o básicas (alcalinas) producen la fácil retirada del copolímero comprendido en la composición polimérica de la presente invención cuando se somete a un tratamiento en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas. Además, el resto (iii) proporciona grupos carboxílicos libres en el exterior de las partículas poliméricas que son ionizables en solución alcalina y, por lo tanto, permiten disolver el copolímero comprendido en la composición polimérica en soluciones alcalinas. Sobre todo, la retirada sólo tiene lugar cuando la composición polimérica de la invención o la respectiva película producida a partir de esta se somete a dicho tratamiento definido en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua); de lo contrario (es decir, cuando no se aplica ningún tratamiento en condiciones neutras o básicas (alcalinas), la composición polimérica de la invención o la película respectiva producida a partir de esta, especialmente cuando se usa como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), proporciona una adherencia duradera de alto rendimiento.

50 Como se definió anteriormente, la composición polimérica de la presente invención que resulta del método de producción de la invención proporciona excelentes propiedades, especialmente para el uso en o como adhesivos, particularmente adhesivos sensibles a la presión, más particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas), de modo que la composición polimérica de la invención proporciona una adherencia eficiente, cumpliendo al mismo tiempo los requisitos para la retirada en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y las de compatibilidad medioambiental. Especialmente, mediante la presente invención se puede evitar completamente el uso de sustancias tóxicas o nocivas, tales como, p. ej., compuestos orgánicos volátiles o COV. Al mismo tiempo, la composición polimérica resultante proporciona excelentes propiedades mecánicas y de adherencia, así como otras propiedades. Además, la composición polimérica puede estar basada casi por completo en materiales de origen biológico, especialmente hasta 71% de materiales de origen biológico o contenido biológico, lo que ayuda a reducir la huella de carbono y también mejora la compatibilidad medioambiental del adhesivo resultante.

60

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

5 Aparte de esto, el método de la invención es económicamente eficiente y usa especialmente materiales de partida habituales y disponibles comercialmente, especialmente se pueden usar materiales de origen biológico, y se puede controlar y realizar fácilmente también a nivel de producción industrial o a gran escala. El método de la invención, es decir, el procedimiento de producción de la invención, es por lo tanto económico y rentable y también compatible con el medio ambiente, así como fácil de usar y aplicar y también adecuado para la aplicación a nivel industrial o a gran escala.

10 En general, la presente invención proporciona un método eficaz para producir una composición polimérica, especialmente para usar en o como adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas). En particular, estos adhesivos sensibles a la presión, retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas), producidos u obtenidos a partir de, o derivados de, la composición polimérica de la invención, son muy adecuados para usar en combinación con o para adherir etiquetas, embalajes, rótulos, ticket, marbetes, adhesivos, letreros, placas o similares a objetos. Además, al usar dichos adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas) definidas y producidos u obtenidos a partir de, o derivados de, la composición polimérica de la invención, cualquier etiqueta, embalaje, rótulo, ticket, marbete, adhesivo, letrero, placa o similar unido y/o adherido, es despegable y/o retirable y/o liberable de los objetos a los que están adheridos, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) y/o cuando están en contacto con un medio neutro o básico (alcalino), especialmente sin dejar ningún residuo relevante.

20 Por lo tanto, la composición polimérica de la invención, especialmente resultante del procedimiento de polimerización en dos etapas de la invención y que comprende partículas poliméricas con grupos ácido carboxílico libres en el exterior, se puede usar con el fin de resolver los problemas de reciclaje conocidos asociados habitualmente con bienes de consumo tales como plásticos y botellas de vidrio, especialmente la retirada completa de las etiquetas en tiempos cortos, con bajo consumo energético, sin adición de aditivos y sin residuos de adhesivo sobre el sustrato.

25 Como se ha definido claramente antes en el presente documento, la presente invención, en concreto tanto el procedimiento (método) de la invención como la composición polimérica que resulta del mismo y también sus diversos usos y aplicaciones, están ligados a una multitud de particularidades y ventajas que distinguen claramente la presente invención de las técnicas desventajosas de la técnica anterior.

30 A continuación la presente invención, en concreto, en primer lugar el método de la invención se explicará con más detalle.

35 Como se ha definido antes en el presente documento, según un primer aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere a un método para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa, especialmente en forma de una dispersión para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión,

en donde el método comprende un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas,

en donde:

40 (a) en una primera etapa (a), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en donde

(i) el monómero (resto) (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014,

45 (ii) el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,

50 (iii) el monómero (resto) (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono;

55 para producir un primer copolímero (A) que comprende restos (i), (ii) y (iii), cada uno como se define antes en el presente documento y contiene grupos carboxílicos libres $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, seguido de una conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato $-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$,

en donde, en la primera etapa (a), los monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (30-93) / (2-25) / (5-45),

5 en donde la primera etapa (a) se realiza hasta que se ha alcanzado una masa molecular media en peso (M_w) del primer copolímero (A) en el intervalo de 2.000 a 50.000 Dalton, en donde la masa molecular media en peso (M_w) se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano,

en donde la primera etapa (a) se lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez (AV) determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, determinado por valoración según la norma ASTM D664;

10 posteriormente

(b) en una segunda etapa (b), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i) y (ii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en presencia del primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato obtenido de la etapa (a),

15 en donde los monómeros (restos) (i) y (ii) corresponden a las definiciones anteriores, sin embargo, con la condición de que los monómeros (restos) (i) y (ii) usados en la segunda etapa (b) pueden ser iguales o diferentes a los usados en la primera etapa (a),

para producir un copolímero de injerto (B) que comprende una estructura copolimérica de restos (i) y (ii) obtenida de la copolimerización de la segunda etapa (b) y que está unida covalentemente con el primer copolímero (A) mediante injerto.

20 La transición vidrio-líquido o transición vítrea (como se mencionó anteriormente en el contexto del resto (i)), según la definición de la IUPAC, es un proceso en el que un polímero fundido al enfriarse cambia a un vidrio polimérico o un vidrio polimérico al calentarse cambia a un fundido de polímero, respectivamente. Especialmente, la transición vidrio-líquido o transición vítrea indica la transición gradual y reversible en polímeros amorfos o en regiones/restos amorfos de polímeros semicristalinos desde un estado duro y relativamente quebradizo (es decir, vítreo o similar al vidrio) a un estado viscoso o gomoso al aumentar la temperatura. En este sentido, la denominada temperatura de transición vítrea Tg de un polímero caracteriza la temperatura a la que se produce esta transición vítrea.

25 La temperatura de transición vítrea Tg indicada antes en el presente documento y/o en lo sucesivo (es decir, especialmente en contexto con el resto (i) y también en contexto con otros restos y/o polímeros) se refiere particularmente a la temperatura de transición vítrea Tg tal como se define y/o determina según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014 (es decir, determinación por calorimetría diferencial de barrido DSC). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un análisis termoanalítico en el que se mide la diferencia en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra y una referencia en función de la temperatura.

30 Según una realización particular de la presente invención, se prefiere que el primer copolímero (A) sea un copolímero aleatorio. En este sentido, un copolímero aleatorio se refiere a un copolímero en donde las subunidades de homopolímero están en orden/secuencia aleatoria y el número de restos dentro de una subunidad de homopolímero también es aleatorio.

35 Según otra realización particular de la presente invención, se prefiere que los restos (i), (ii) y (iii) en el primer copolímero (A) estén presentes y/o estén unidos en distribución aleatoria.

40 Según otra realización particular de la presente invención, se prefiere cuando el copolímero de injerto (B) es un copolímero de injerto aleatorio.

Según otra realización particular más de la presente invención, se prefiere cuando en el copolímero de injerto (B), los restos (i), (ii) y (iii) están presentes y/o están unidos en distribución aleatoria.

Además, según otra realización particular de la presente invención, se prefiere cuando en el copolímero de injerto (B), los restos (i) y (ii) y el primer copolímero (A) están presentes y/o están unidos en distribución aleatoria.

45 Además, según la presente invención, en la primera etapa (a), los monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) se usan en un relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (30-93) / (2-25) / (5-45), especialmente (40-91) / (3-20) / (6-40), preferiblemente (48-88) / (4-17) / (8-35), más preferiblemente (55-85) / (5-15) / (10-30), incluso más preferiblemente (60-80) / (5-15) / (10-20). El primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a), en donde se usa la relación de monómeros mencionada anteriormente, es especialmente adecuado para usar como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en la segunda etapa (b).

50 Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media en peso (M_w) del primer copolímero (A) en el intervalo de 2.000 a 50.000 Da (Daltons = g/mol), especialmente en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da. Según la presente invención, se obtiene un primer copolímero

(A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 2.000 a 50.000 Da, especialmente en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da, de la primera etapa (a). Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza para producir así un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 2.000 a 50.000 Da, especialmente en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da.

Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), del primer copolímero (A) de al menos 2.000 Da, especialmente al menos 5.000 Da, preferiblemente al menos 7.500 Da, más preferiblemente al menos 8.000 Da. Según la presente invención, se obtiene un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de al menos 2.000 Da, especialmente de al menos 5.000 Da, preferiblemente de al menos 7.500 Da, más preferiblemente de al menos 8.000 Da, de la primera etapa (a). Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza para producir así un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de al menos 2.000 Da, especialmente de al menos 5.000 Da, preferiblemente de al menos 7.500 Da, más preferiblemente de al menos 8.000 Da.

Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), del primer copolímero (A) de como máximo 50.000 Da, especialmente como máximo 25.000 Da, preferiblemente como máximo 20.000 Da, más preferiblemente como máximo 15.000 Da. Según la presente invención, se obtiene un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de como máximo 50.000 Da, especialmente de como máximo 25.000 Da, preferiblemente de como máximo 20.000 Da, más preferiblemente de como máximo 15.000 Da, de la primera etapa (a). Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza para producir así un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de como máximo 50.000 Da, especialmente de como máximo 25.000 Da, preferiblemente de como máximo 20.000 Da, más preferiblemente de como máximo 15.000 Da.

En este sentido, la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), como se menciona en lo que antecede y antes en el presente documento, se puede determinar por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), particularmente cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección de índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano (THF).

La masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), mencionada antes y a continuación en el presente documento se refiere a la masa molecular (es decir, masa molecular media/media en peso) medida con la respectiva fracción soluble en tetrahidrofurano (THF).

Un primer copolímero (A), que resulta de la primera etapa (a), con masas moleculares medias como se define antes en el presente documento es especialmente adecuado para usar como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en la segunda etapa (b) de la invención.

Además, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez (AV), especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, de al menos al menos 75 mg de KOH/g, especialmente de al menos 80 mg de KOH/g, preferiblemente de al menos 85 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, particularmente valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664. Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un índice de acidez (AV) del primer copolímero (A), especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, de al menos 75 mg de KOH/g, especialmente de al menos 80 mg de KOH/g, preferiblemente de al menos 85 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, en particular valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664.

Además, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez (AV), especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, especialmente en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 85 a 100 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, particularmente valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664. Según la presente invención, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un índice de acidez (AV) del primer copolímero (A), especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, especialmente en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 85 a 100 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, en particular por valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664.

En este sentido, el índice de acidez (llamado también de forma sinónima valor ácido) mencionado en lo que antecede y antes en el presente documento indica la masa de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos (mg) que se requiere para neutralizar un gramo del primer copolímero (A) (es decir, el primer copolímero (A) que contiene el grupo ácido

carboxílico libre). El índice de acidez es una medida de los grupos ácido carboxílico en un compuesto químico y se usa para cuantificar la acidez de una sustancia.

5 Según una realización típica de la presente invención, la primera etapa (a) se puede realizar/llevar a cabo que se ha alcanzado un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm, especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017. Según otra realización típica de la presente invención, la primera etapa (a) se puede realizar/llevar a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm, especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.

10 Un primer copolímero (A) con los tamaños de partículas antes mencionados es especialmente elegible para usar en la segunda etapa (b) según la presente invención, especialmente como un emulsionante, como una semilla y como un estabilizante para la producción de la composición polimérica de la invención que comprende el copolímero de injerto (B).

15 Según una realización particular de la presente invención, la primera etapa (a) se puede realizar/llevar a cabo hasta se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso. Según otra realización particular de la presente invención, la primera etapa (a) se puede realizar/llevar a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso.

20 Una composición polimérica que comprende el primer copolímero (A) con el contenido de sólidos antes definido es especialmente adecuada para usar en la polimerización en emulsión de la segunda etapa (b).

25 Según una realización preferida de la presente invención, en la segunda etapa (b), los restos (monómeros) (i) y (ii), por un lado, y el primer copolímero (A) que contiene los grupos carboxilato, por el otro lado, se pueden usar en una relación en peso de (A) / [(i)+(ii)] de (1-50) / (50-99), especialmente (2-40) / (60-98), preferiblemente (5-30) / (70-95), más preferiblemente (10-25) / (75-90).

30 Según otra realización preferida de la presente invención, en la segunda etapa (b), los restos (monómeros) (i) y (ii), así como el primer copolímero (A) que contiene los grupos carboxilato, se pueden usar en una relación en peso de (i) / (ii) / (A) de (35-90) / (2-28) / (8-37), especialmente (40-87) / (3-25) / (10-35), preferiblemente (44-84) / (4-23) / (12-33), más preferiblemente (50-80) / (5-20) / (15-30).

35 Cuando se usan estas cantidades de monómeros (restos) en la segunda etapa (b) del método de la invención, se obtiene una composición polimérica o un copolímero de injerto (B) que es particularmente adecuado para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

40 Normalmente, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), del copolímero de injerto (B) en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da. Típicamente, se puede obtener un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da, de la segunda etapa (b). En particular, la segunda etapa (b) se puede realizar para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da.

45 Especialmente, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), del copolímero de injerto (B) de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos 45.000 Da, todavía más preferiblemente de al menos 50.000 Da. Preferiblemente, se puede obtener un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos 45.000 Da, incluso más preferiblemente de al menos 50.000 Da, de la segunda etapa (b). Generalmente, la

segunda etapa (b) se puede realizar para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos 45.000 Da, incluso más preferiblemente de al menos 50.000 Da.

- 5 Normalmente, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), del copolímero de injerto (B) de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da, preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da.
- 10 Normalmente, se puede obtener un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da, preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da, de la segunda etapa (b). Especialmente, la segunda etapa (b) se puede realizar para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da,
- 15 preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da.

En este sentido, la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), se puede determinar por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección del índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019,

20 particularmente con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

Un copolímero de injerto (B) con la masa molecular antes definida es particularmente elegible para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

- 25 Según una realización particular de la presente invención, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo hasta que se ha alcanzado un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017. Según otra realización particular de la presente invención, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo para producir así un copolímero de injerto (B) que tiene un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.
- 30

- 35 Según otra realización particular más de la presente invención, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo hasta que se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del copolímero de injerto (B) que resulta de la etapa (b), en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso. Según una realización particular adicional de la presente invención, la segunda etapa (b) se puede realizar/llevar a cabo para producir así un copolímero de injerto (B) que tiene un contenido de sólidos, basado en el peso total del copolímero de injerto (B) que resulta de la etapa (b), en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso.
- 40

Además, según otra realización particular de la presente invención, se prefiere cuando la relación de la [masa molecular media, especialmente masa molecular media en peso (M_w), del copolímero de injerto (B)]/[masa molecular media, especialmente masa molecular media en peso (M_w), del primer copolímero (A)] está dentro del intervalo de 2 a 500, especialmente de 3 a 250, preferiblemente de 3,5 a 150, más preferiblemente de 4 a 100, incluso más preferiblemente de 4,5 a 50, todavía más preferiblemente de 5 a 20.

45

Además, según una realización particular adicional de la presente invención, se prefiere cuando, en el método general y/o en el procedimiento general de polimerización en dos etapas, los restos (monómeros) (i), (ii) y (iii) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5).

50

Con respecto al resto (i), como se definió antes en el presente documento, el resto (i) del copolímero de la composición polimérica producida por el método de la invención se basa o deriva de un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C (es decir, un primer monómero etilénicamente insaturado que forma un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C) (es decir, temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014).

55

Según una realización particular del método de la invención, se prefiere que el monómero (resto) (i) y/o (i) el monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , se seleccione del grupo que consiste en:

- 5 (1) (met)acrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-octilo y (met)acrilato de terc-butilo;
- (2) ácidos alquil($\text{C}_1\text{-C}_{22}$)-acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente ácido metacrílico y ácido etilacrílico;
- 10 (3) (met)acrilatos de arilo, especialmente (met)acrilato de bencilo y (met)acrilato de fenilo, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;
- (4) ácidos arilacrílicos, especialmente ácido bencilacrílico y ácido fenilacrílico, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;
- 15 (5) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilenglicoles mixtos que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de aliloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol) metil éter y (met)acrilato de poli(propilenglicol) metil éter;
- 20 (6) (met)acrilatos de aminoalquilo, especialmente (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de 2-trimetilamonio-(met)acrilato de etilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;
- (7) (met)acrilatos de oxiranilo, especialmente (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo y (met)acrilato de glicidilo;
- 25 (8) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α -metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico y 4-vinilbencenosulfonato de sodio;
- (9) (met)acrilonitrilos;
- (10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoxi)propilsulfonato de potasio y [2-((met)acrililoxi)etil]sulfato de amonio;
- 30 (11) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;
- (12) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;
- (13) (met)acrilamidas;
- 35 (14) (met)acrilamidas N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida);
- (15) (met)acrilatos heterocíclicos, especialmente (met)acrilato de piperonilo;
- (16) alquil($\text{C}_1\text{-C}_{22}$) vinil éter, especialmente butil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, etil vinil éter, isobutileno, metil vinil éter, propil vinil éter;
- (17) isobutileno (2-metilpropeno).
- 40 Según otra realización particular más del método de la invención, se prefiere que el monómero (resto) (i) y/o (i) el monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , se seleccione del grupo que consiste en:
- 45 (1) acrilatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-octilo, metacrilato 2-octilo y acrilato de 2-octilo;
- (2) ácidos alquil($\text{C}_1\text{-C}_{22}$)-acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente ácido etilacrílico;
- (3) acrilatos de arilo, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;

- (4) ácidos arilacrílicos, especialmente ácido bencilacrílico y ácido fenilacrílico, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;
- 5 (5) monoacrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilenglicoles mixtos, comprendiendo cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metoxietoxietilo, acrilato de metoxietoxietilo, metacrilato de 1-butoxiopropilo, acrilato de 1-butoxiopropilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, acrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de metoximetoxietilo, acrilato de metoximetoxietilo, metacrilato de benciloximetilo, acrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, acrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, acrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, acrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, acrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, acrilato de etoximetilo, metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter, acrilato de poli(etilenglicol) metil éter, metacrilato de poli(propilenglicol) metil éter y acrilato de poli(propilenglicol) metil éter;
- 10 (6) acrilatos de aminoalquilo, especialmente acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de 2-trimetilamonio-acrilato de etilo y acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;
- 15 (7) acrilatos de oxiranilo, especialmente acrilato de 2,3-epoxibutilo, acrilato de 3,4-epoxibutilo y acrilato de glicidilo;
- (8) estirenos y estirenos sustituidos;
- (9) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-(acrilolilo)propil]sulfonato de potasio y [2-(acrilolilo)etil]sulfato de amonio;
- (10) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 (11) acrilamidas N-alquil- y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos;
- (12) acrilatos heterocíclicos, especialmente acrilato de piperonilo
- (13) alquil(C₁-C₂₂) vinil éter, especialmente butil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, etil vinil éter, metil vinil éter, propil vinil éter;
- 25 (14) isobutileno (2-metilpropeno).

Según una realización preferida de la presente invención, el monómero (resto) (i) y/o (i) el monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg⁽ⁱ⁾ en el intervalo de -100°C a -10°C, especialmente de -60°C a -20°C, comprende o es acrilato de 2-octilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos, preferiblemente acrilato de 2-octilo.

- 30 Estos monómeros, especialmente el acrilato de 2-octilo, pueden proporcionarse con un alto contenido biológico y así mejorar la compatibilidad medioambiental de la composición polimérica y, por lo tanto, de un PSA que comprende la composición polimérica de la invención. Por ejemplo, el acrilato de 2-octilo se puede proporcionar con un contenido biológico de 73% y puede obtenerse, p. ej., de aceite de ricino.

- 35 Con respecto al resto (ii), como se definió antes en el presente documento, el resto (ii) del copolímero de la composición polimérica producida mediante el método de la invención se basa en o comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol.

- 40 Según una realización preferida de la presente invención, el monómero (resto) (ii) se puede seleccionar con la condición de que el monómero (resto) (ii) comprenda al menos un monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes, comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) y/o con la condición de que, como monómero (resto) (ii), se use al menos un monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes, comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) sólo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente sólo en la primera etapa (a). Preferiblemente, se deben cumplir ambas condiciones antes mencionadas (es decir, preferiblemente vinculación "y" de ambas condiciones);
- 45

- 50 Especialmente, el monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes, comprendiendo cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), se puede usar en combinación con y/o se puede combinar con al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo. Preferiblemente, el al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo puede ser al menos un monómero bicíclico monofuncional, preferiblemente derivado de isosorbida o (iso)borneol, que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble carbono-carbono).

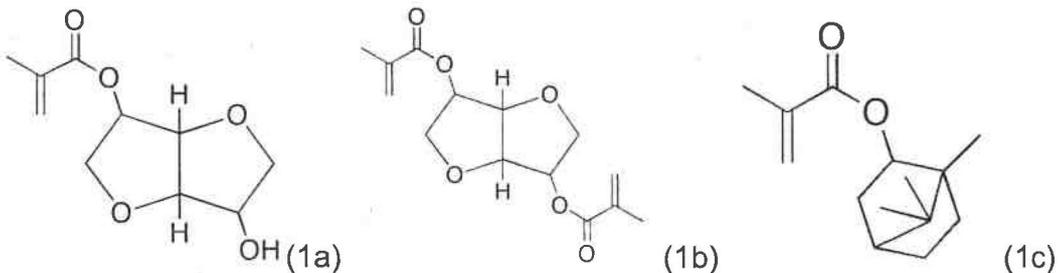
Los monómeros derivados de isosorbida o (iso)borneol pueden tener un alto contenido biológico y, por lo tanto, también contribuir al alto contenido biológico general de la composición polimérica resultante y el copolímero de injerto (B). Un monómero respectivo derivado de isosorbida se puede obtener p. ej. a partir de glucosa con un contenido biológico de hasta 60% y un monómero respectivo derivado de (iso)borneol se puede obtener p. ej, del pino con un contenido biológico de hasta 77%.

Según una realización particular de la presente invención, el monómero (resto) (ii) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) pueden seleccionarse de monómeros bicíclicos mono o difuncionales derivados de isosorbida o de (iso)borneol y los cuales comprenden al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico.

En este contexto, se prefiere, cuando el monómero (resto) (ii) se selecciona con la condición de que el monómero (resto) (ii) comprenda al menos un monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) y/o con la condición de que, como monómero (resto) (ii), se use al menos un monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) sólo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente sólo en la primera etapa (a). Preferiblemente, se deben cumplir ambas condiciones antes mencionadas (es decir, preferiblemente vinculación "y" de ambas condiciones). Especialmente, el monómero bicíclico difuncional, preferiblemente derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) se usa en combinación con y/o se combina con al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo, preferiblemente en donde el al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo es al menos un monómero bicíclico monofuncional, preferiblemente derivado de isosorbida o (iso)borneol, que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono).

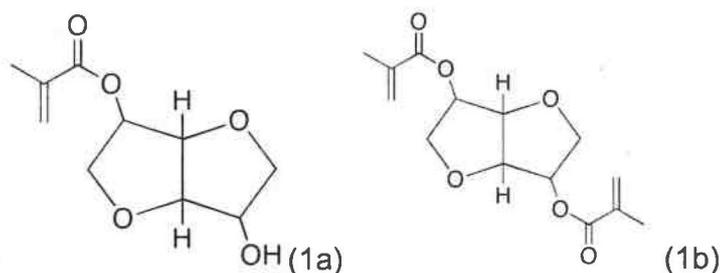
Esta selección del monómero (resto) (ii), especialmente con las condiciones antes mencionadas, conduce a un copolímero final con excelente adhesividad y cohesividad, especialmente cuando se usa como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas). Además, debido a la selección y preferiblemente combinación de monómeros (restos) (ii), se puede evitar la reticulación excesiva y se puede controlar o adaptar la masa molecular.

Según otra realización particular de la presente invención, el monómero (resto) (ii) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) se puede seleccionar de monómeros bicíclicos mono o difuncionales de fórmulas (1a), (1b) y (1c), así como combinaciones de los mismos:



En este contexto, se prefiere cuando el monómero (resto) (ii) se selecciona con la condición de que el monómero (resto) (ii) comprenda al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) y/o con la condición de que, como monómero (resto) (ii), se usa al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) sólo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente sólo en la primera etapa (a); preferiblemente en donde se deben cumplir ambas condiciones antes mencionadas (es decir, preferiblemente vinculación "y" de ambas condiciones). Especialmente, el al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) se usa en combinación con y/o se combina con al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo, preferiblemente en donde el al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo es al menos un monómero bicíclico monofuncional de fórmula (1a) y/o (1c).

Según una realización particular adicional de la presente invención, el monómero (resto) (ii) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) se puede seleccionar de una mezcla de monómeros bicíclicos mono y difuncionales de fórmulas (1a) y (1b):



especialmente con una relación molecular de monómero monofuncional (1a): monómero difuncional (1b) de al menos 1:1 y que varía particularmente dentro de un intervalo de 100:1 a 1:1, especialmente dentro de un intervalo de 50:1 a 1,5:1, preferiblemente dentro de un intervalo de 20:1 a 2:1, más preferiblemente de aproximadamente 4:1.

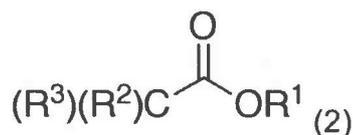
- 5 En este contexto, se prefiere cuando el monómero (resto) (ii) se selecciona con la condición de que, como monómero (resto) (ii), la mezcla de monómeros bicíclicos mono y difuncionales de fórmulas (1a) y (1b) se use sólo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente sólo en la primera etapa (a).

- 10 Además, también puede preferirse cuando el monómero (resto) (ii) se selecciona con la condición de que, como monómero (resto) (ii), se use la mezcla de monómeros bicíclicos mono y difuncionales de fórmulas (1a) y (1b) solo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente solo en la primera etapa (a), en donde en la etapa restante, preferiblemente en la segunda etapa (b), se selecciona un monómero (resto) (ii) para comprender o ser al menos un monómero bicíclico monofuncional de fórmula (1a) y/o (1c).

- 15 Con respecto al resto (iii), como se definió antes en el presente documento, el resto (iii) del copolímero de la composición polimérica producida por el método de la invención se basa en o comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado, que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono.

- 20 Según una realización particular del método de la invención, se prefiere cuando el monómero (resto) (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona de ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbonos y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular adicional del método de la invención, se prefiere cuando el monómero (resto) (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado corresponde a la siguiente fórmula general (2):



- 25 en donde en la fórmula general (2)

- R^1 representa hidrógeno o un resto orgánico (radical), especialmente hidrógeno o un resto (radical) hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa hidrógeno o un resto (radical) HO-C(O)-CH₂-CH₃-, más preferiblemente representa hidrógeno; y
- 30 - R^2 representa hidrógeno o un resto orgánico (radical), especialmente hidrógeno o un resto (radical) hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o un resto (radical) HO-C(O)-CH₂-, más preferiblemente representa hidrógeno o metilo, incluso más preferiblemente representa metilo; y
- 35 - R^3 representa un resto orgánico (radical), especialmente un resto hidrocarbonado (radical) lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa CH₂=, CH₃-CH= o HO-C(O)-CH=, más preferiblemente representa CH₂=.

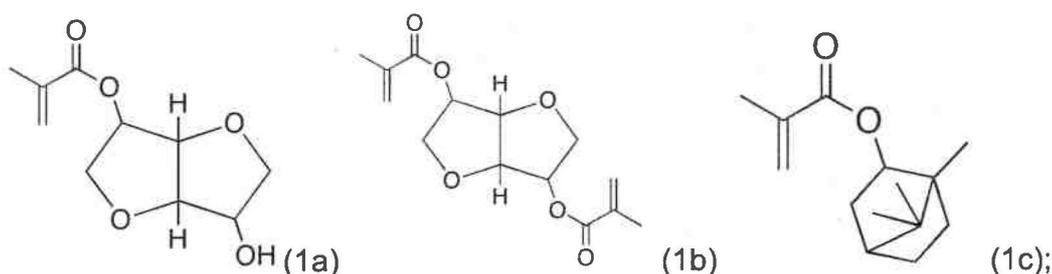
- 40 Según una realización preferida del método de la invención, el monómero (resto) (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y combinaciones de los mismos, especialmente seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido 2-etilpropenónico, ácido 2-propilpropenónico, ácido 2-acriloxiacético, ácido 2-metacriloxiacético, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en

ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

Según otra realización particular más del método de la invención, se prefiere

5 cuando el monómero (resto) (i) y/o (i) el monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , comprende o es acrilato de 2-octilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos, preferiblemente acrilato de 2-octilo; y/o

10 cuando el monómero (resto) (ii) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales derivados de isosorbida o de (iso)borneol y los cuales comprenden al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, y preferiblemente se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales de fórmulas (1a), (1b) y (1c), así como combinaciones de los mismos:



15 y/o

20 cuando el monómero (resto) (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y combinaciones de los mismos, especialmente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-etilpropenónico, ácido 2-propilpropenónico, ácido 2-acriloxiacético, ácido 2-metacriloxiacético, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

25 Según una realización particular adicional del primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión preferiblemente de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión o látex), particularmente para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente un método como se describe antes en el presente documento,

30 en donde el método comprende un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas, preferiblemente un procedimiento de polimerización en emulsión por radicales de dos etapas,

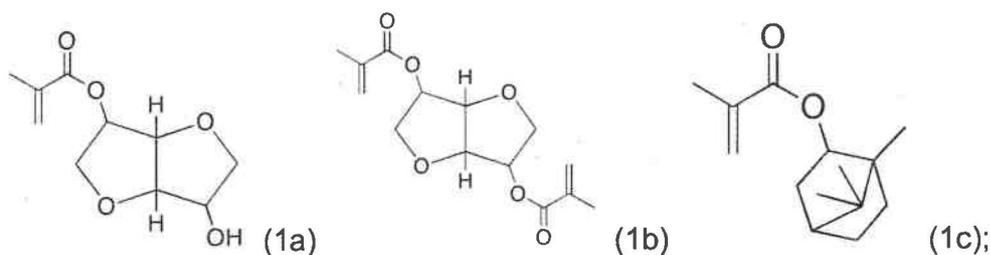
en donde:

(a) en una primera etapa (a), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en donde

35 (i) el monómero (resto) (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , determinado por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014 y se selecciona del grupo que consiste en acrilato de 2-octilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos, preferiblemente acrilato de 2-octilo,

40 (ii) el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, y se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales derivados de isosorbida o de (iso)borneol y que comprenden al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, y preferiblemente se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales de fórmulas (1a), (1b) y (1c), así como combinaciones de los mismos:

45



y/o

(iii) el monómero (resto) (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, y se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-etilpropenónico, ácido 2-propilpropenónico, ácido 2-acriloxiacético, ácido 2-metacriloxiacético, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos;

para producir así un primer copolímero (A) que comprende restos (i), (ii) y (iii), cada uno como se define antes en el presente documento y contiene grupos carboxílicos libres -C(O)-OH, seguido de una conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato -C(O)-O⁻;

en donde, en la primera etapa (a), los monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (30-93) / (2-25) / (5-45),

en donde la primera etapa (a) se realiza hasta que se ha alcanzado una masa molecular media en peso del primer copolímero (A) en el intervalo de 2.000 a 50.000 Daltons, en donde la masa molecular media en peso se determina por cromatografía de exclusión por tamaños según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano,

en donde la primera etapa (a) se realiza para producir un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, determinado por valoración según la norma ASTM D664;

posteriormente

(b) en una segunda etapa (b), se realiza una copolimerización de monómeros (restos) (i) y (ii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en presencia de los grupos carboxilato que contienen el primer copolímero (A) obtenido de la etapa (a),

en donde los monómeros (restos) (i) y (ii) corresponden a las definiciones anteriores, sin embargo, con la condición de que los monómeros (restos) (i) y (ii) usados en la segunda etapa (b) puedan ser iguales o diferentes de los usados en la primera etapa (a),

para producir así un copolímero de injerto (B) que comprende una estructura copolimérica de restos (i) y (ii) obtenida de la copolimerización de la segunda etapa (b) y que está unida covalentemente con el primer copolímero (A) mediante injerto.

En este contexto, se prefiere cuando el monómero (resto) (ii) se selecciona con la condición de que el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico difuncional derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b), y/o con la condición de que, como monómero (resto) (ii), se usa al menos un monómero bicíclico difuncional derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b), solo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente solo en la primera etapa (a). Preferiblemente, se deben cumplir ambas condiciones antes mencionadas (es decir, preferiblemente vinculación "y" de ambas condiciones). Especialmente, el monómero bicíclico difuncional derivado de isosorbida, que comprende dos sustituyentes que comprenden cada uno un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente el al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b), se usa en combinación con y/o se combina con al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo, preferiblemente en donde al menos otro monómero (resto) (ii) que es diferente del mismo es al menos un monómero bicíclico monofuncional derivado de isosorbida o (iso)borneol, que comprende un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) y preferiblemente es al menos un monómero bicíclico monofuncional de fórmula (1a) y/o (1c).

Según otra realización particular de la presente invención, en al menos una de las etapas (a) y/o (b) la copolimerización se puede realizar en presencia de un monómero adicional (iv), especialmente en presencia de (iv) un monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C.

5 En otras palabras, según una realización particular de la presente invención, un monómero adicional (iv), especialmente (iv) un monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, se puede copolimerizar con monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) en la primera etapa (a) y/o con monómeros (restos) (i) y (ii) y el primer copolímero (A) en la segunda etapa (b).

10 La adición de un monómero adicional (iv), que es un monómero duro, permite un ajuste adicional de las propiedades mecánicas y especialmente de la T_g del copolímero de injerto (B) resultante. Por lo tanto, el copolímero de injerto (B) o la composición copolimérica respectiva se pueden adaptar con precisión con respecto al uso o aplicación.

Según la realización específica de la presente invención, en donde se copolimeriza un monómero adicional (iv), puede preferirse que el monómero (resto) (iv) y/o (iv) el monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, se seleccione del grupo que consiste en:

15 (1) (met)acrilatos de alquilo C_1 - C_{22} lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-octilo y (met)acrilato de terc-butilo;

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

(3) (met)acrilatos de arilo, especialmente (met)acrilato de bencilo y (met)acrilato de fenilo, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;

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

30 (5) mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polietilen/propilenglicoles mixtos que comprenden cada uno de 5 a 80 átomos de carbono, especialmente (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloximetilo, (met)acrilato de metoximetoxietilo, (met)acrilato de benciloximetilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxietilo, (met)acrilato de aliloximetilo, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de 1-etoxietilo, (met)acrilato de etoximetilo, (met)acrilato de poli(etilenglicol) metil éter y (met)acrilato de poli(propilenglicol) metil éter;

35 (6) (met)acrilatos de aminoalquilo, especialmente (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de 2-trimetilamonio-(met)acrilato de etilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo;

(7) (met)acrilatos de oxirano, especialmente (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo y (met)acrilato de glicidilo;

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

(9) (met)acrilonitrilos;

(10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-((met)acrililoxi)propil]sulfonato de potasio y [2-((met)acrililoxi)etil]sulfato de amonio;

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

(12) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;

(13) (met)acrilamidas;

50 (14) (met)acrilamidas N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo C_1 - C_{22} lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;

(15) (met)acrilatos heterocíclicos, especialmente (met)acrilato de piperonilo;

- (16) alquil(C₁-C₂₂) vinil éter, especialmente terc-butil vinil éter, ciclohexil vinil éter y fenil vinil cetona;
 (17) vinilpiridinas, especialmente 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.

Según la realización específica de la presente invención, en la que se copolimeriza un monómero adicional (iv), también puede ser preferido el monómero (resto) (iv) y/o (iv) el monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg^(iv) en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, se selecciona del grupo que consiste en:

- (1) metacrilatos de alquilo C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, acrilato de terc-butilo y metacrilato de terc-butilo;
- (2) ácido acrílico y ácidos alquil(C₁-C₂₂)acrílicos lineales, ramificados o cicloalifáticos;
- (3) metacrilatos de arilo, especialmente metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo y metacrilato de fenilo, especialmente en donde los radicales arilo están cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;
- (4) ácidos arilacrílicos, especialmente en donde los radicales arilo pueden estar cada uno no sustituidos o sustituidos con hasta cuatro sustituyentes;
- (6) metacrilatos de aminoalquilo, especialmente metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, cloruro de 2-trimetilamonio-metacrilato de etilo y metacrilato de N,N-dimetilaminopropilo;
- (7) metacrilatos de oxiranilo, especialmente metacrilato de 2,3-epoxibutilo, metacrilato de 3,4-epoxibutilo y metacrilato de glicidilo;
- (8) estirenos y estirenos sustituidos, especialmente α-metilestirenos, 4-metilestirenos, ácido 4-vinilbenzoico, vinilbenzoato, 4-vinilbencenosulfonato de sodio, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno y estireno;
- (9) acrilonitrilo y metacrilonitrilo;
- (10) ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sulfatos y sales de los mismos, especialmente [3-(metacrililoiloxi)propil]sulfonato de potasio y [2-(metacrililoiloxi)etil]sulfato de amonio;
- (11) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo;
- (12) ésteres vinílicos de ácidos versáticos;
- (13) acrilamida y metacrilamida;
- (14) metacrilamidas N-alquil y N,N-dialquil-sustituidas que comprenden grupos alquilo C₁-C₂₂ lineales, ramificados o cicloalifáticos, especialmente N-(terc-butil)acrilamida y N,N-dimetilacrilamida;
- (15) metacrilatos heterocíclicos, especialmente metacrilato de piperonilo y acrilato de piperonilo;
- (16) alquil(C₁-C₂₂) vinil éter, especialmente terc-butil vinil éter, ciclohexil vinil éter y fenil vinil cetona;
- (17) vinilpiridinas, especialmente 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina.

Según la realización específica de la presente invención, en donde se copolimeriza un monómero adicional (iv), puede ser especialmente preferido cuando el monómero (resto) (iv) y/o (iv) el monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg^(iv) en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, comprende o es metacrilato de bencilo, acrilato de bencilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de piperonilo, acrilato de piperonilo, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-dicloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, estireno, terc-butil vinil éter, ciclohexil vinil éter, fenil vinil cetona, vinilbenzoato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, especialmente metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de piperonilo, estireno y combinaciones de los mismos.

Según la realización específica de la presente invención, en donde se copolimeriza un monómero adicional (iv), se puede preferir además, cuando en el método general y/o en el procedimiento de polimerización general de dos etapas, los restos (monómeros) (i), (ii), (iii) y (iv) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) / (iv) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12) / (0,1-10), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10) / (0,2-9), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7) / (0,5-

7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5) / (1-5).

5 Cuando se usan los monómeros (restos) (i), (ii), (iii) y (iv) en la relación en peso antes mencionada, se pueden obtener excelentes propiedades mecánicas, de adherencia y de retirada. Especialmente, debido a los intervalos especificados, es posible adaptar propiedades específicas con respecto al uso o aplicación garantizando al mismo tiempo un alto rendimiento, especialmente cuando se usan como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

Con respecto a la primera etapa (a) del método de la invención, a continuación se describirán realizaciones típicas y representativas pero no limitantes.

10 Típicamente, la primera etapa (a) se puede realizar en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales. Dicho iniciador asegura un inicio o comienzo eficaz de la reacción de polimerización y, por lo tanto, un curso de reacción eficaz. Esto asegura un procedimiento de polimerización eficaz dentro de la primera etapa (a).

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

25 Además de iniciadores azo como, p. ej., AIBN y persulfatos inorgánicos tales como, p. ej., KPS, NaPS y APS, la etapa (a), es decir, la polimerización, también se puede realizar en presencia de otros iniciadores de polimerización. El sistema iniciador puede elegirse, por ejemplo, entre iniciadores térmicos, iniciadores redox o combinaciones de los mismos, por ejemplo hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de terc-butilo, perhexanoato de 2-etilo y terc-butilo, peróxido de hidrógeno y peróxido de benzoilo. Se pueden usar iniciadores solubles en aceite y/o en agua. Los agentes reductores adecuados de un sistema iniciador redox pueden incluir compuestos, tales como compuestos de azufre con un estado de oxidación bajo, tales como sulfitos, hidrogenosulfitos, bisulfitos de metales alcalinos, aductos cetónicos de bisulfitos, tales como bisulfito de acetona, disulfitos de metales alcalinos, metabisulfitos y sus sales, tiosulfatos, sulfoxilatos de formaldehído y sus sales, compuestos nitrogenados reductores, tales como hidroxilaminas, hidrosulfato de hidroxilamina y sales de hidroxilamonio, poliaminas y azúcares reductores, tales como sorbosa, fructosa, glucosa, lactosa y sus derivados, enodoles, tales como ácido ascórbico y ácido isoascórbico, ácidos sulfínicos, ácidos hidroxialquilsulfínicos, tales como ácido hidroximetilsulfínico y ácido 2-hidroxi-2-sulfináctico y sus sales. Los iniciadores redox se usan normalmente en combinación con cantidades en trazas de metal tal como hierro, suministrado por ejemplo como sulfato ferroso.

35 Normalmente, la primera etapa (a) se puede realizar en presencia de al menos un tensioactivo (también llamado de forma sinónima emulsionante). Esta realización también garantiza un procedimiento de polimerización eficaz.

40 Especialmente, dicho tensioactivo o emulsionante puede ser un tensioactivo aniónico, no iónico o polimerizable, especialmente seleccionado del grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/u propileno, y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, particularmente disulfonatos de dodecildifenilóxido, más particularmente dodecilsulfato de sodio, y tensioactivos polimerizables (surfmeros), especialmente tensioactivos polimerizables aniónicos y no iónicos que contienen grupos funcionales alilo, alquilo, (met)acrilato, estirénico, maleato, fumarato, crotonato, aliloxi y acrilamida, preferiblemente, alqueniléter-sulfatos de amonio polioxilalquilenado (p. ej., Latemul PD-104, Kao Corporation), ésteres de fosfato de monometacrilatos polialquilenados (p. ej., Sipomer PAM 200, Solvay), sales de amonio de propenil fenil éter-sulfato estirenado polioxietileno (p. ej. tensioactivos serie HITENOL AR, DKS), sales de 1-(aliloximetil)alquiléter-sulfato de amonio polioxietileno (p. ej., tensioactivos serie HITENOL KH, DKS), polioxietileno-1-(aliloximetil)alquil éteres (p. ej., tensioactivos serie NOIGEN KN, DKS), propenil fenil éteres estirenados polioxietileno (p. ej., tensioactivos serie NOIGEN AN, DKS).

50 Como tensioactivos adecuados, se pueden usar particularmente tensioactivos aniónicos, tales como, por ejemplo, alquil, alquilfenil o fenilsulfatos y sulfonatos estirenados, especialmente dodecilsulfato de sodio, o tensioactivos aniónicos polimerizables que contienen sulfatos y sulfonatos junto con grupos polimerizables alilo, propenilo y propenilfenilo o tensioactivos no iónicos polimerizables con parte hidrófila que contienen grupos óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de ambos junto con grupos polimerizables como alilo, propenilo y propenilfenilo.

55 Sin embargo, según otra realización (es decir, alternativa), la primera etapa (a) también se puede realizar en ausencia de cualquier tensioactivo (es decir, en ausencia de cualquier emulsionante).

Además, puede ser ventajoso cuando la primera etapa (a) se realiza en presencia de al menos un tampón, especialmente un tampón de carbonato inorgánico, un tampón de hidrogenocarbonato o un tampón de hidróxido de amonio. Esta realización garantiza un entorno de reacción estable y constante y, por lo tanto, un curso de reacción

eficaz.

5 Típicamente, la primera etapa (a) se puede realizar en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena (CTA). Un agente de transferencia de cadena, tal como se usa según la presente invención, tiene al menos un enlace químico débil, lo que por lo tanto facilita la reacción de transferencia de cadena. De este modo, la masa molecular de las partículas de polímero resultantes de la composición polimérica se puede controlar y adaptar, especialmente mediante la naturaleza química, propiedades fisicoquímicas y cantidades de dicho agente de transferencia de cadena. Estos agentes de transferencia de cadenas también pueden denominarse modificadores. Esto también influye en las masas moleculares y en las distribuciones de masas moleculares, en particular también en el llamado índice de polidispersidad (PDI). Por lo tanto, las propiedades adhesivas pueden adaptarse y/o modificarse intencionalmente, especialmente mejorarse, mediante la incorporación de un agente de transferencia de cadena (CTA), especialmente cuando se usa en cantidades en el intervalo de 0,001 a 2% en peso, particularmente en el intervalo de 0,02 a 1,5% en peso, basado en los monómeros (restos) que se van a copolimerizar y/o basado en la mezcla monomérica inicial.

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

15 En particular, la primera etapa (a) se puede realizar en condiciones neutras o ácidas, preferiblemente en condiciones ácidas.

20 En particular, la primera etapa (a) se puede realizar en un medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua) o basado en disolvente (a base de solvente), preferiblemente en un medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua). Especialmente, el medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un tampón, preferiblemente cada uno como se define antes en el presente documento, y /u opcionalmente al menos un aditivo adicional. Esto asegura una reacción de polimerización eficaz en condiciones respetuosas con el medio ambiente.

25 Además, la primera etapa (a) se puede realizar en diversas condiciones de temperatura. Normalmente, la primera etapa (a) se puede realizar a temperaturas elevadas y/o en donde la primera etapa (paso) (a) se realiza a una temperatura en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente en el intervalo de 30°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 35°C a 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 100°C.

30 Además, la primera etapa (a) se puede realizar bajo diversas condiciones de presión. Típicamente, la primera etapa (paso) (a) se puede realizar a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa).

35 Además, la primera etapa (a) puede realizarse durante varias duraciones. Típicamente, la primera etapa (a) se puede realizar durante una duración en el intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente en el intervalo de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 4 horas.

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

Según la invención, la primera etapa (a) se realiza como una polimerización en emulsión, particularmente como una polimerización en emulsión por radicales, preferiblemente con tamaños de diámetros de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro. Esto asegura la producción de composiciones poliméricas con excelentes propiedades formadoras de película y una adherencia superior cuando se usan en o como adhesivo.

45 Según una realización particular de la presente invención, es ventajoso cuando, en la primera etapa (a), se usa una (pre)emulsión y/o una mezcla homogénea que contiene agua o disolvente, los monómeros (i), (ii) y (iii) usados en esta primera etapa (a) y opcionalmente el tensioactivo se alimentan a una solución que contiene agua o disolvente y opcionalmente catalizador y/o tampón y/o agente de transferencia de cadena.

50 Según la presente invención, el grupo carboxílico libre que contiene el primer copolímero (A), especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, tiene un índice de acidez (AV) en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, especialmente en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 85 a 100 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, particularmente valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664.

55 Un primer copolímero (A) con este índice de acidez tiene un número suficiente de grupos carboxílicos libres para ser usado como estabilizante y emulsionante en la segunda etapa (b) y proporciona un número suficiente de grupos ácido carboxílico libres que, cuando se injerta con la estructura copolimérica obtenida en la segunda etapa (b) para obtener

un copolímero de injerto (B), permite la retirada fácil y rápida de un adhesivo que comprende el copolímero de injerto (B).

5 Según la presente invención, el primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a) tiene una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 2.000 a 50.000 Da, especialmente en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da; especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección del índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

10 Dicho primer copolímero (A) es especialmente ventajoso cuando se usa en la segunda etapa (b) y puede usarse y/o actuar simultáneamente como una semilla, como un emulsionante y como un estabilizante.

15 Según una realización particular adicional de la presente invención, se prefiere cuando, la composición polimérica, especialmente la dispersión preferiblemente de base acuosa (a base de agua), que comprende el primer copolímero (A), resultando cada uno de la primera etapa (a), tiene un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso.

20 Dicho contenido de sólidos es especialmente apropiado cuando el primer copolímero (A) se usa como una semilla en la segunda etapa (b) subsiguiente.

25 Según otra realización particular más de la presente invención, se prefiere cuando el primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a) tiene un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm; especialmente determinado por la dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.

Dichos tamaños de partículas son particularmente adecuados cuando el primer copolímero (A) se usa en un procedimiento de polimerización en emulsión en la segunda etapa (b).

30 Además, se prefiere, cuando el primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a) tiene una funcionalidad múltiple, especialmente una funcionalidad al menos triple, cuando se usa en la segunda etapa (b), especialmente una funcionalidad como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante, y/o en donde el primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a) es apropiado para ser usado y/o funciona en la segunda etapa (b) como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante.

En otras palabras, se prefiere cuando el primer copolímero (A) que resulta de la primera etapa (a) se usa como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en la segunda etapa (b).

35 En este sentido, se hace referencia al primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato; es decir, el primer copolímero (A) después de la conversión de los grupos ácido carboxílico libres en grupos carboxilato. Usando un primer copolímero (A) en la segunda etapa (b) con una triple funcionalidad, se puede evitar la adición de aditivos adicionales.

40 Según una realización particular, la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato se puede realizar por separado de la copolimerización llevada a cabo en la primera etapa (a), especialmente en un reactor diferente y/o desplazada en el tiempo con respecto a la copolimerización llevada a cabo en la primera etapa (a). Especialmente, la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato se puede realizar inmediatamente antes de la segunda etapa (b) y/o el primer copolímero (A) que contiene los grupos carboxílicos libres obtenido de la copolimerización de la primera etapa (a) se puede almacenar y/o mantener temporalmente antes de realizar la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato.

Por lo tanto, el método de la invención se puede realizar en etapas separadas de modo que se pueda sintetizar y almacenar una mezcla madre del primer copolímero de la invención (A). Por consiguiente, el método de la invención también es aplicable en instalaciones equipadas para un procedimiento de una etapa.

50 Además, según otra realización particular, la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato se puede realizar neutralizando o alcalinizando, preferiblemente alcalinizando, el medio de polimerización y/o el vehículo de polimerización que contiene el primer copolímero (A).

55 Además, según una realización adicional de la presente invención, la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato se puede realizar ajustando el medio y/o el vehículo de polimerización que contiene el primer copolímero (A) a una valor de pH neutro o ligeramente alcalino, preferiblemente hasta un valor

de pH ligeramente alcalino, particularmente mediante el uso de un agente alcalino.

Por lo tanto, el primer copolímero (A) es estable y puede almacenarse hasta que se ajuste expresamente el valor del pH. En este sentido, puede ser incluso ventajoso ajustar el valor del pH del vehículo a un valor ligeramente ácido para evitar la conversión de los grupos ácido carboxílico.

- 5 Especialmente, para la conversión de los grupos carboxílicos libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato, se puede añadir un agente alcalino al primer copolímero (A), especialmente al medio y/o al vehículo de polimerización que contiene el primer copolímero (A), en particular consiguiendo un valor de pH neutro o alcalino, preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 7 a 10, en particular un valor de pH en el intervalo de 7 a 9.

- 10 Con respecto a la segunda etapa (b) del método de la invención, a continuación se describirán realizaciones típicas y representativas pero no limitantes.

Típicamente, también la segunda etapa (b) se puede realizar en presencia de al menos un iniciador de polimerización, especialmente un iniciador de polimerización por radicales.

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

Básicamente, en la etapa (b) se pueden usar los mismos iniciadores de polimerización que se usan en la etapa (a). Por consiguiente, para más detalles sobre los iniciadores de polimerización a usar, se puede hacer referencia a la explicación anterior para la etapa (a).

- 25 Principalmente, también la segunda etapa (b) se puede realizar en presencia de al menos un tensioactivo (es decir, un emulsionante). Además, esta medida sirve para garantizar un procedimiento de polimerización eficaz dentro de la segunda etapa (b).

- 30 Especialmente, dicho tensioactivo o emulsionante puede ser preferiblemente un tensioactivo aniónico, no iónico o polimerizable, especialmente seleccionado del grupo que consiste en sulfatos y sulfonatos orgánicos aniónicos y óxidos de alquileo no iónicos, especialmente óxidos de etileno y/u propileno, y combinaciones de los mismos. preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en sulfonatos orgánicos, particularmente disulfonatos de dodecildifenilóxido, más particularmente dodecilsulfato de sodio, y tensioactivos polimerizables (surfmeros), especialmente tensioactivos polimerizables aniónicos y no iónicos que contienen grupos funcionales alilo, alquilo,
35 (met)acrilato, estirénico, maleato, fumarato, crotonato, aliloxi y acrilamida, preferiblemente, alqueniléter-sulfatos de amonio polioxialquilenado (p. ej., Latemul PD-104, Kao Corporation), ésteres de fosfato de monometacrilatos polialquilenados (p. ej., Sipomer PAM 200, Solvay), sales de amonio de propenilfeniléter-sulfato estirenado polioxietilenado (p. ej. tensioactivos serie HITENOL AR, DKS), sales de 1-(aliloximetil)alquiléter-sulfato de amonio polioxietilenado (p. ej., tensioactivos serie HITENOL KH, DKS), polioxietilen-1-(aliloximetil)alquil éteres (p. ej.,
40 tensioactivos serie NOIGEN KN, DKS), propenil fenil éteres estirenados polioxietilenado (p. ej., tensioactivos serie NOIGEN AN, DKS).

Básicamente, en la etapa (b) se pueden usar los mismos tensioactivos usados en la etapa (a). Por consiguiente, para más detalles sobre los tensioactivos a usar, se puede hacer referencia a la explicación anterior para la etapa (a).

Sin embargo, según otra realización (es decir, alternativa), la segunda etapa (b) también se puede realizar en ausencia de cualquier tensioactivo (es decir, en ausencia de cualquier emulsionante).

- 45 Además, puede ser ventajoso cuando también la segunda etapa (b) se realiza en presencia de al menos un tampón, especialmente seleccionado del grupo que consiste en tampones de carbonato inorgánico, tampones de hidrogenocarbonato y tampones de hidróxido de amonio. Esta realización garantiza un entorno de reacción estable y constante y, por lo tanto, un curso de reacción eficaz.

- 50 Típicamente, la segunda etapa (b) se puede realizar en presencia de al menos un agente de transferencia de cadena (CTA). Un agente de transferencia de cadena, como se usa según la presente invención, tiene al menos un enlace químico débil, lo que por lo tanto facilita la reacción de transferencia de cadena. De este modo, la masa molecular de las partículas poliméricas resultantes de la composición polimérica se puede controlar y adaptar, especialmente mediante la naturaleza química, propiedades fisicoquímicas y cantidades de dicho agente de transferencia de cadena. Dichos agentes de transferencia de cadena también pueden denominarse modificadores. Esto también influye en las
55 masas moleculares y en las distribuciones de masas moleculares, en particular también en el llamado índice de polidispersidad (PDI). Por lo tanto, las propiedades adhesivas pueden adaptarse y/o modificarse intencionadamente,

especialmente mejorarse, mediante la incorporación de un agente de transferencia de cadena (CTA), especialmente cuando se usa en cantidades en el intervalo de 0,001 a 2% en peso, particularmente en el intervalo de 0,02 a 1,5% en peso, basado en los monómeros (restos) que se van a copolimerizar y/o basado en la mezcla inicial monomérica.

5 Especialmente, el agente de transferencia de cadena se puede seleccionar del grupo que consiste en tioles, especialmente tioles con una cadena alifática que contiene de 4 a 18 átomos de carbono, y halocarbonos, especialmente seleccionados del grupo que consiste en dodecilmercaptano (DDM), tioglicolato de 2-etilhexilo, tetrabromometano, 1-butanotiol, 1-propanotilo, 1-pentanoatilo, 1-hexanotiol, 2-metil-2-propanotiol, 1-octanotiol, 1-dodecanotiol y tetracloruro de carbono, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en dodecilmercaptano (DDM), 1-butanotiol, 1-dodecanotiol y tioglicolato de 2-etilhexilo.

10 Básicamente, en la etapa (b) se pueden usar los mismos agentes de transferencia de cadena que se usan en la etapa (a). Por consiguiente, para más detalles sobre los tensioactivos a usar, se puede hacer referencia a la explicación anterior para la etapa (a).

15 Según una realización particular de la presente invención, la segunda etapa (b) se puede realizar en condiciones neutras o ligeramente alcalinas, preferiblemente en condiciones ligeramente alcalinas, especialmente en condiciones con un pH en el intervalo de 7 a 10, particularmente en el intervalo de 7 a 9. Especialmente, de este modo se evita una hidrólisis no deseada tanto de los conectores acrilato como de los grupos éster.

20 En particular, también la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar en un medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente), preferiblemente en un medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua). Especialmente, el medio o vehículo líquido de base acuosa (a base de agua) o basado en disolvente (a base de disolvente) puede comprender adicionalmente al menos un iniciador de polimerización y/o al menos un tensioactivo y/o al menos un agente de transferencia de cadena (CTA), preferiblemente cada uno como se define anteriormente, y/u opcionalmente al menos un aditivo adicional. Esto asegura una reacción de polimerización eficiente en condiciones respetuosas con el medio ambiente.

25 Además, también la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar en diversas condiciones de temperatura. Típicamente, la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar a temperaturas elevadas. Especialmente, la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente en el intervalo de 30°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 35°C a 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 100°C.

30 Además, también la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar bajo diversas condiciones de presión. Típicamente, la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa).

Además, la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar durante varias duraciones. Típicamente, la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar durante una duración en el intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente en el intervalo de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 4 horas.

35 Según una realización típica, también la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar en una atmósfera al menos esencialmente inerte, especialmente seleccionada de nitrógeno y gases nobles, especialmente nitrógeno. Especialmente, dicho procedimiento previene reacciones secundarias no deseadas, especialmente debido a oxidación o hidrólisis.

40 Según la invención, también la segunda etapa (paso) (b) se puede realizar como una polimerización en emulsión, particularmente como una polimerización en emulsión por radicales, preferiblemente con tamaños de diámetros de la fase dispersa de 50 nm a 1 micrómetro. Esto asegura la producción de composiciones poliméricas con excelentes propiedades formadoras de película y una adherencia superior, especialmente cuando se usan como o en adhesivos.

45 Según otra realización particular más, la segunda etapa (b) se puede realizar en presencia de un agente de reticulación, especialmente como se define antes en el presente documento, especialmente cuando (es decir, para el caso de que) en la primera y segunda etapas (a) y (b) no se usa ningún monómero bicíclico difuncional que comprenda un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono).

50 Además, según una realización particular adicional, en la segunda etapa (b), un agente de reticulación se puede copolimerizar, especialmente como se define antes en el presente documento, con restos (i), (ii) y el primer copolímero (A), especialmente cuando (es decir, para el caso de que) en la primera y segunda etapas (a) y (b) no se use ningún monómero bicíclico difuncional que comprenda un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono).

55 En este contexto, una reticulación es un enlace que conecta una cadena polimérica con otra. Estas conexiones pueden adoptar la forma de enlaces covalentes o enlaces iónicos, preferiblemente la forma de enlaces covalentes. Al reticular un polímero, se promueve el cambio en las propiedades físicas del polímero. Los agentes de reticulación son los respectivos monómeros o moléculas que son capaces de unir cadenas poliméricas entre sí, especialmente formando un enlace, preferiblemente un enlace covalente, con cada cadena polimérica.

La incorporación de un reticulador o agente de reticulación en el copolímero mejora la estabilidad y resistencia intrínsecas, evitando así el fallo cohesivo de un adhesivo que contiene el copolímero bajo tensión (es decir, rotura de las fuerzas de enlace intramoleculares dentro del adhesivo, sin embargo, el enlace al sustrato respectivo no se rompe). En este caso se pueden usar o incorporar todos los agentes de reticulación conocidos como tales por la técnica anterior en este campo técnico.

Según una realización particular de la presente invención, también es ventajoso cuando, en la segunda etapa (b), una (pre)emulsión y/o una mezcla homogénea que contiene agua o disolvente, los monómeros (i) y (ii) usados en esta segunda etapa (b), y opcionalmente el agente de transferencia de cadena (CTA) y/o el tensioactivo se alimentan a una solución que contiene agua o disolvente, el primer copolímero (A) obtenido de la primera etapa (a) y opcionalmente el catalizador.

Según una realización particular del método de la invención, la primera etapa (a) y/o la segunda etapa (b), preferiblemente la primera etapa (a) y la segunda etapa (b), pueden ir seguidas de una etapa de postpolimerización. Especialmente, la postpolimerización se puede realizar para así eliminar los monómeros residuales. En particular, la postpolimerización se puede realizar a temperaturas elevadas. Especialmente, la postpolimerización se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente en el intervalo de 30°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 35°C a 130°C, más preferiblemente en el intervalo de 40°C a 100°C. En particular, la postpolimerización se puede realizar a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa), a presión reducida o a presión elevada, preferiblemente a presión ambiente (1 bar o 101,325 kPa). Especialmente, la postpolimerización se puede realizar durante una duración en el intervalo de 0,01 a 24 horas, especialmente en el intervalo de 0,1 a 12 horas, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,75 a 4 horas.

Como se definió antes en el presente documento, según una realización particular del método de la invención, el método de la presente invención se realiza en ausencia de disolventes orgánicos y/o en ausencia de compuestos orgánicos volátiles (COV). Esto conduce a una alta compatibilidad medioambiental. Además, esto corresponde a estrictas normas y medidas de seguridad y salud, especialmente en lo que respecta a las normas de seguridad en el trabajo y seguridad industrial. Además, esto corresponde también a las regulaciones y medidas sanitarias con respecto al uso de la composición polimérica en áreas relacionadas con alimentos y bebidas.

Según una realización preferida, el monómero (resto) (i) tiene un contenido de origen biológico mayor de 50%, especialmente mayor de 55%, preferiblemente mayor de 60%, más preferiblemente mayor de 65%, basado en el monómero (resto) (i), especialmente según la norma DIN EN 16785. En otras palabras, es una realización preferida, cuando el monómero (resto) (i) tiene un contenido de origen biológico en el intervalo de 50% a 99%, especialmente en el intervalo de 55% a 95%, preferiblemente en el intervalo de 60% a 90%, más preferiblemente en el intervalo de 65% a 85%, basado en el monómero (resto) (i), especialmente según la norma DIN EN 16785.

Además, según otra realización preferida, el monómero (resto) (ii) tiene un contenido de origen biológico mayor de 50%, especialmente mayor de 52,5%, preferiblemente mayor de 55%, basado en el monómero (resto) (ii), especialmente según la norma DIN EN 16785. Se prefiere especialmente cuando el monómero (resto) (ii) tiene un contenido de origen biológico en el intervalo de 50% a 99%, especialmente en el intervalo de 52,5% a 95%, preferiblemente en el intervalo de 55% a 90%, basado en el monómero (resto) (ii), especialmente según la norma DIN EN 16785.

Además, según una realización preferida adicional, la composición polimérica (general) tiene un contenido de origen biológico mayor de 50%, especialmente mayor de 55%, preferiblemente mayor de 60%, más preferiblemente mayor de 65%, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica y/o basado en el copolímero de injerto (B), especialmente según la norma DIN EN 16785. En otras palabras, se prefiere cuando la composición polimérica (general) tiene un contenido de origen biológico en el intervalo de 50% a 99%, especialmente en el intervalo de 55% a 95%, preferiblemente en el intervalo de 60% a 90%, más preferiblemente en el intervalo de 65% a 85%, basado en el contenido de sólidos de la composición polimérica y/o basado en el copolímero de injerto (B), especialmente según la norma DIN EN 16785.

Además, según otra realización preferida más, el copolímero de injerto (B) tiene un contenido de origen biológico mayor de 50%, especialmente mayor de 55%, preferiblemente mayor de 60%, más preferiblemente mayor de 65%, basado en el copolímero de injerto (B), especialmente según la norma DIN EN 16785. Además, se prefiere que el copolímero de injerto (B) tenga un contenido de origen biológico en el intervalo de 50% a 99%, especialmente en el intervalo de 55% a 95%, preferiblemente en el intervalo de 60% a 90%, más preferiblemente en el intervalo de 65% a 85%, basado en el copolímero de injerto (B), especialmente según la norma DIN EN 16785.

En este sentido, por ejemplo, el acrilato de 2-octilo se puede obtener a partir de aceite de ricino con un contenido biológico de aproximadamente 73%, el metacrilato de isobornilo se puede obtener a partir de resina de pino con un contenido biológico de aproximadamente 73% y la isosorbida mono y dimetacrílica se puede obtener a partir de glucosa con un contenido biológico de hasta 60%.

Según una realización particular de la presente invención, el método puede dar como resultado la producción de una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión

(es decir, emulsión o látex) preferiblemente de base acuosa (a base de agua), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), cuya composición polimérica puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

- 5 copolímeros-(i) / (ii) / (iii) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso (i) / (ii) / (iii) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5).

Además, según otra realización particular de la presente invención, el método puede dar como resultado la producción de una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (es decir, emulsión o látex) preferiblemente de base acuosa (a base de agua), particularmente para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), cuya composición polimérica puede comprender al menos uno de los siguientes copolímeros:

- 15 copolímeros-(i) / (ii) / (iii) / (iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv) preferiblemente con una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) / (iv) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12) / (0,1-10), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10) / (0,2-9), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7) / (0,5-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5) / (1-5).

Con respecto a la composición polimérica y/o copolímero de injerto (B) que se puede obtener a partir del método descrito anteriormente, en las siguientes realizaciones típicas y representativas pero no limitantes, se describirán especialmente propiedades y características.

- 20 Típicamente, la composición polimérica obtenible según el método descrito antes en el presente documento puede tener un contenido de sólidos en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso, preferiblemente según la norma ISO 124:2014.

25 La expresión del denominado contenido de sólidos indicado antes y a continuación en el presente documento es conocido por los expertos en la técnica y se usa en el presente documento de acuerdo con el lenguaje y la comprensión comunes. El contenido de sólidos indicado anteriormente y a continuación se refiere particularmente al material no volátil (es decir, contenido no volátil) contenido en la emulsión, es decir, este es el material (es decir, contenido) que queda después de que se hayan eliminado los volátiles (p. ej., disolvente) (p. ej., evaporado). En el contexto de la presente invención, el volátil (es decir, disolvente) es preferiblemente agua, es decir, el contenido de sólidos se refiere esencialmente a la parte de la emulsión que no es agua, es decir, que queda después de que se ha eliminado el agua. El contenido de sólidos se puede determinar especialmente según la norma ISO 124:2014.

35 Preferiblemente, el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener un índice de polidispersidad (PDI) en el intervalo de 1,5 a 13, especialmente en el intervalo de 2,5 a 12, preferiblemente en el intervalo de 3 a 11, más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 10, basado en la fracción del copolímero que es soluble en tetrahidrofurano (THF), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019.

40 El índice de polidispersidad (PDI) indicado antes y a continuación en el presente documento es una medida de la distribución de la masa molecular en una muestra de polímero dada y se determina a partir de la relación de la masa molecular media en peso a la masa molecular media en número y tiene un valor igual a o mayor que 1. Por lo tanto, calculado según la siguiente fórmula:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

45 Típicamente, el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -5 a -100°C, especialmente en el intervalo de -20 a -55°C, especialmente determinada por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014.

50 Especialmente, el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm, que se ha alcanzado; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.

En particular, el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a

750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da; especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección del índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

La masa molecular media en peso (M_w) o masa molecular media en masa indicada antes y a continuación en el presente documento se refiere a la masa molecular promediada por la proporción de masa relativa. La masa molecular media en peso (M_w) se determina mediante la siguiente fórmula, en donde N_i se refiere al número de moléculas y M_i al peso medido de una molécula, cada una con la unidad repetida i :

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

En este contexto, las masas moleculares de las moléculas individuales se pueden determinar por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC). La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), también conocida como cromatografía de tamices moleculares, es un método cromatográfico en el que las moléculas en solución se separan por peso molecular. Se puede usar una solución acuosa para transportar la muestra (es decir, las moléculas de la muestra) a través de la columna o se puede usar un disolvente orgánico como fase móvil. La columna de cromatografía (es decir, la columna) está empaquetada con pelets (perlas) finos y porosos, en donde se usa el tamaño de los pelets (perlas) para estimar las dimensiones de las macromoléculas. La cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) es un tipo de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) que separa las moléculas en función de su tamaño y es especialmente ventajosa cuando se analizan polímeros.

El detector de índice de refracción es un detector universal usado preferiblemente para aplicaciones cromatográficas, tales como GPC o HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento), para determinar el cambio en el índice de refracción, particularmente, el cambio en el índice de refracción con respecto al disolvente puro.

La GPC mide el volumen molecular y la función de forma definida por la viscosidad intrínseca. La masa molecular se puede determinar con una precisión de $\pm 5\%$ usando patrones comparables o relevantes (aquí: poliestireno).

Según una realización particular de la presente invención, la masa molecular media en peso (M_w) de las moléculas de polímero y/o de las partículas de la composición polimérica se puede controlar y/o adaptar, durante su producción, mediante el resto (ii) y/o un agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o un agente de reticulación opcional, especialmente a través de la naturaleza química, propiedades fisicoquímicas y/o cantidades del resto (ii) y/o el agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o el agente de reticulación.

Según una realización particular adicional, el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, preferiblemente una distribución de masa molecular basada en peso, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

La distribución de masa molecular describe la relación entre el número de moles de cada especie de polímero y la masa molecular de esa especie. En los polímeros, las cadenas de polímero individuales rara vez tienen exactamente el mismo grado de polimerización y masa molecular, por lo que siempre hay una distribución alrededor de un valor promedio. En la práctica, debido al tamaño limitado de los monómeros individuales y a las reacciones secundarias, siempre hay grandes variaciones con respecto a este valor medio. Por ejemplo, se puede obtener una distribución multimodal, especialmente bimodal, en donde existen varios máximos separados, especialmente dos. Las indicaciones de distribución de masa molecular mencionadas antes y a continuación en el presente documento se refieren particularmente a distribuciones de masa molecular basadas en peso o basadas en masa, especialmente medidas con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

Especialmente, la distribución de masa molecular multimodal, especialmente la distribución de masa molecular bimodal, del copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica se puede controlar y/o adaptar, durante su producción, mediante el procedimiento de reacción, condiciones y/o composición, especialmente por el resto (ii) y/o un agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o un agente de reticulación opcional, preferiblemente a través de la naturaleza química, propiedades fisicoquímicas y/o cantidades del resto (ii) y/o del agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o del agente de reticulación opcional.

Típicamente, según esta realización específica en donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en al menos $0,2 \cdot 10^1$ g/mol, especialmente en al menos

0,5·10¹ g/mol, preferiblemente en al menos 10¹ g/mol.

5 Típicamente, según esta realización específica en donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en como máximo 10⁵ g/mol, especialmente en como máximo 10⁴ g/mol, preferiblemente en como máximo 10³ g/mol.

10 Preferiblemente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en un intervalo de 0,2·10¹ g/mol a 10⁵ g/mol, especialmente en un intervalo de 0,5·10¹ g/mol a 10⁴ g/mol, preferiblemente en un intervalo de 10¹ g/mol a 10³ g/mol.

15 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde un primer máximo de distribución está en el intervalo de 10² g/mol a 5·10⁴ g/mol y un segundo máximo de distribución está en el intervalo de 6·10⁴ g/mol a 10⁶ g/mol.

25 Además, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren en al menos 0,2·10¹ g/mol, especialmente en al menos 0,5·10¹ g/mol, preferiblemente en al menos 10¹ g/mol.

30 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren en como máximo 10⁵ g/mol, especialmente en como máximo 10⁴ g/mol, preferiblemente en como máximo 10³ g/mol.

35 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren en un intervalo de 0,2·10¹ g/mol a 10⁵ g/mol, especialmente en un intervalo de 0,5·10¹ g/mol a 10⁴ g/mol, preferiblemente en un intervalo de 10¹ g/mol a 10³ g/mol.

40 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) obtenible según el método descrito antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde un primer modo de distribución está en el intervalo de 10² g/mol a 5·10⁴ g/mol y un segundo modo de distribución está en el intervalo de 6·10⁴ g/mol a 10⁶ g/mol.

45 Además, según una realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener un contenido de gel en el intervalo de 10 a 95%, especialmente en el intervalo de 25 a 85%, preferiblemente en el intervalo de 30 a 80%, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 75%, especialmente determinado por extracción Soxhlet con tetrahidrofurano (THF) como disolvente, preferiblemente según la norma ASTM-D2765.

- El contenido de gel indicado antes y a continuación en el presente documento se mide como la fracción insoluble del polímero en un buen disolvente y se toma como el grado de reticulación del polímero. Se mide secando primero el látex antes de solubilizarlo en un disolvente como tetrahidrofurano (THF). En las partes del látex donde la densidad de reticulación es baja, el látex se disuelve, pero las partes de látex altamente reticuladas se hincharán y formarán un gel. Después, se filtra la solución de disolvente y se recoge el gel. Una vez seco, se pesa y este número se divide por el peso original para llegar al porcentaje de gel.
- La extracción Soxhlet es un método usado para extraer continuamente constituyentes (partes) solubles, en donde el disolvente se calienta a reflujo y el extracto que contiene disolvente y el constituyente disuelto se vacía continuamente en un sifón. De este modo, los constituyentes solubles se separan constantemente de los insolubles.
- Además, según otra realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de despegado a 180° en el intervalo de 3 a 35 N/25 mm, especialmente en el intervalo de 4 a 30 N/25 mm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 25 N/25 mm, más preferiblemente de 5 a 10 N/25 mm, preferiblemente según la norma ASTM-D3330. Especialmente, para medir valores de despegado a 180°, se usan películas de 15 µm.
- El ensayo de adherencia por despegado a 180° se usa para determinar la fuerza necesaria para desunir dos componentes unidos por un adhesivo. En el ensayo de despegado a 180°, se mantiene un ángulo constante de 180° mientras se despegan los dos componentes pegados.
- Además, según una realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de pegajosidad de bucle en el intervalo de 5 a 50 N/25 mm, especialmente en el intervalo de 6 a 40 N/25 mm, preferiblemente en el intervalo de 7 a 40 N/25 mm, preferiblemente según la norma ASTM-D6195. Especialmente, para medir los valores de pegajosidad de bucle, se usan películas de 15 µm.
- Los ensayos de pegajosidad de bucle están dirigidos al control de calidad y especificación de cintas adhesivas y adhesivos sensibles a la presión. Se especifica que la longitud y el ancho de la tira de bucle son 25 mm, también se especifican las dimensiones y el material de la placa base y la velocidad del ensayo. La pegajosidad se define como la fuerza requerida para separar, a una velocidad específica, un bucle que ha estado en contacto adhesivo con un área específica de superficies definidas.
- Además, según una realización particular adicional, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de trabajo de adherencia en el intervalo de 10 a 240 J/m², especialmente en el intervalo de 20 a 220 J/m², preferiblemente en el intervalo de 30 a 200 J/m², preferiblemente según la norma ASTM-D6195. Especialmente para medir valores de trabajo de adherencia se usan películas de 15 µm.
- El trabajo de adherencia indicado antes y a continuación en el presente documento es el trabajo termodinámico reversible necesario para separar las dos fases adyacentes.
- Según una realización particular adicional, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de cizalladura en el intervalo de 30 a 14.000 min, especialmente en el intervalo de 50 a 13.000 min, preferiblemente en el intervalo de 120 a 12.000 min, preferiblemente según la norma ASTM-D3654. Especialmente para medir los valores de cizalladura se usan películas de 15 µm.
- La fuerza de cizalladura o también llamada resistencia a la cizalladura es la capacidad de un material para resistir fuerzas que pueden hacer que la estructura interna del material se deslice contra sí misma. Los adhesivos tienden a tener resistencia a la cizalladura alta. Por lo tanto, la resistencia a la cizalladura es la resistencia de un material o componente frente al tipo de fluencia o fallo estructural donde el material o componente falla en la cizalladura. Por lo tanto, es la carga que un objeto es capaz de soportar en una dirección paralela a la cara del material, a diferencia de perpendicular a la superficie.
- Además, según otra realización particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de SAFT en el intervalo de 20 a 200°C, especialmente en el intervalo de 30 a 185°C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 170°C, preferiblemente de conformidad con la norma ASTM-D4498. Especialmente para medir los valores de SAFT se usan películas de 15 µm.
- Una modificación del ensayo de resistencia a la cizalladura es el ensayo de fallo de adherencia por cizalladura (SAFT), que es una modificación de la norma ASTM D-4498, un método de ensayo estándar para la temperatura de fallo por calor en cizalladura de adhesivos termofusibles. Como se describe en este método, las muestras se ensamblan como en el ensayo de cizalladura usando una carga de 500 g y se ponen en la cámara de ensayo. La temperatura de la

cámara comienza a temperatura ambiente y aumenta a una velocidad prescrita. La temperatura a la que falla la capa adhesiva se anota como temperatura de fallo de adherencia por cizalladura (SAFT) y sirve como guía para el rendimiento del adhesivo a alta temperatura.

5 En general, la presente invención proporciona un método eficaz y económico para producir, en condiciones ambientalmente compatibles y con altos rendimientos, una composición polimérica que proporciona propiedades de alto rendimiento, especialmente cuando se usa como o en un adhesivo. La multitud de las respectivas particularidades y ventajas relacionadas con el método de la invención y con la composición polimérica resultante así como con sus usos y aplicaciones se han comentado en detalle anteriormente, de modo que se puede hacer referencia a las explicaciones anteriores a este respecto.

10 Según un **segundo** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a una composición polimérica, particularmente una composición polimérica de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (emulsión o látex), para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), que comprende el copolímero de injerto (B), en donde la composición polimérica se puede obtener mediante un método como se define antes en el presente documento.

15 Según una realización particular, conforme con este aspecto de la presente invención, la presente invención se dirige a una composición polimérica, particularmente una composición polimérica de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (emulsión o látex), para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente la composición polimérica como se define antes en el presente documento, en donde la composición polimérica comprende un copolímero de injerto (B) como se define antes en el presente documento así como también más adelante.

20 Además, según otra realización particular, conforme con este aspecto de la presente invención, la presente invención también se dirige a una composición polimérica, particularmente una composición polimérica de base acuosa (a base de agua), especialmente en forma de una dispersión (emulsión o látex), particularmente para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente la composición polimérica como se define antes en el presente documento,

25 en donde la composición copolimérica comprende un copolímero de injerto aleatorio (B) que comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición:

- 30
- (i) el resto (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C ,
 - (ii) el resto (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,
 - (iii) el resto (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado, preferiblemente con 3 a 6 átomos de carbono.
- 35
- 40

45 Además, según otra realización particular más, conforme a este aspecto de la presente invención, la presente invención también se dirige a una composición polimérica, particularmente una composición polimérica de base acuosa (a base de agua), especialmente en la forma de dispersión (emulsión o látex), para ser usada como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente la composición polimérica como se define antes en el presente documento,

en donde la composición copolimérica comprende un copolímero de injerto aleatorio (B) que comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición:

- 50
- (i) el resto (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C ,
 - (ii) el resto (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,
- 55

- (iii) el resto (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado preferiblemente que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado, preferiblemente que tiene de 3 a 6 átomos de carbono;

5

en donde el copolímero de injerto aleatorio (B) comprende una estructura copolimérica que comprende restos (i) y (ii) como se define antes en el presente documento, cuya estructura copolimérica está unida covalentemente, mediante injerto, con otra estructura copolimérica que comprende restos (i), (ii) y (iii) como se define antes en el presente documento.

- 10 Dentro del alcance de la presente invención, la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) se pueden obtener por un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas, preferiblemente un procedimiento de polimerización en emulsión por radicales de dos etapas, especialmente como se define antes en el presente documento.

- 15 Además, también puede ser preferido cuando la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (i) que son diferentes entre sí y/o en donde la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (ii) que son diferentes entre sí.

Usando al menos dos monómeros (restos) (i) y/o (ii) cuando se produce la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B), las propiedades, especialmente las propiedades mecánicas y de adherencia, se pueden adaptar con precisión al uso o aplicación.

- 20 Además, también puede ser preferido cuando la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos especies monoméricas diferentes de al menos un resto (i), (ii) y/o (iii).

En este contexto, especie se refiere al monómero base del resto respectivo. Por ejemplo, dentro del resto (ii), el monometacrilato de isosorbida y el monometacrilato de isoborneol son dos especies diferentes de monómero (resto) (ii).

- 25 Normalmente, todos los restos (i), (ii) y (iii) nombrados en el contexto de la composición polimérica de la invención y/o con el copolímero de injerto (B) de la invención corresponden completamente a las definiciones dadas antes en el presente documento en cuanto al método de la invención.

- 30 Además, según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica de la invención y/o el copolímero de injerto (B) de la invención pueden comprender además un resto adicional (iv) como se define antes en el presente documento, especialmente (iv) un monómero (resto) etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, como se define antes en el presente documento.

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

- 35 copolímeros-(i) / (ii) / (iii) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5).

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

- 40 copolímeros-(i) / (ii) / (iii) / (iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv) preferiblemente con una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) / (iv) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12) / (0,1-10), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10) / (0,2-9), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7) / (0,5-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5) / (1-5).

- 45 Las composiciones poliméricas que comprenden una de las composiciones antes definidas son especialmente adecuadas para usar como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

Con respecto a la composición polimérica y/o el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica de la invención, a continuación se describirán realizaciones y características típicas y representativas pero no limitantes:

- 50 Típicamente, la composición polimérica puede tener un contenido de sólidos en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso, preferiblemente según la norma ISO 124:2014.

Un contenido de sólidos en este intervalo es especialmente adecuado para usar como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras

o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas). En particular, las composiciones poliméricas con el contenido de sólidos especificado anteriormente son fácilmente aplicables y procesables, especialmente con respecto a los adhesivos mencionados anteriormente.

5 Especialmente, el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica puede tener un índice de polidispersidad (PDI) en el intervalo de 1,5 a 13, especialmente en el intervalo de 2,5 a 12, preferiblemente en el intervalo de 3 a 11, más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 10, basado en la fracción del copolímero que es soluble en tetrahidrofurano (THF), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019.

10 La temperatura de transición vítrea del copolímero comprendido por la composición polimérica de la invención puede variar en un amplio intervalo. Normalmente, el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica puede tener una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -5 a -100°C , especialmente en el intervalo de -20 a -55°C , especialmente determinado por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014.

15 También el diámetro de partículas (absoluto) del copolímero comprendido por la composición polimérica de la invención puede variar en un amplio intervalo. Especialmente, el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica puede tener un diámetro de partículas (absoluto) alcanzado en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por la dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.

20 En particular, el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica puede tener una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da; especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección del índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

25 Según una realización particular, el copolímero (es decir, copolímero de injerto (B)) comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, preferiblemente una distribución de masa molecular basada el peso, especialmente medida con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

30 En este contexto, la distribución de masa molecular multimodal, especialmente la distribución de masa molecular bimodal, del copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica se puede controlar y/o adaptar, durante su producción, mediante el procedimiento de reacción, las condiciones y/o la composición, especialmente por el resto (ii) y/o un agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o un agente de reticulación opcional, preferiblemente mediante la naturaleza química, las propiedades fisicoquímicas y/o las cantidades del resto (ii) y/o del agente de transferencia de cadena (CTA) opcional y/o del agente de reticulación opcional.

35 Normalmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en al menos $0,2 \cdot 10^1$ g/mol, especialmente en al menos $0,5 \cdot 10^1$ g/mol, preferiblemente en al menos 10^1 g/mol.

40 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en como máximo 10^5 g/mol, especialmente en como máximo 10^4 g/mol, preferiblemente como máximo 10^3 g/mol.

45 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde los al menos dos máximos (picos) de distribución difieren en un intervalo de $0,2 \cdot 10^1$ g/mol a 10^5 g/mol, especialmente

en un intervalo de $0,5 \cdot 10^1$ g/mol a 10^4 g/mol, preferiblemente en un intervalo de 10^1 g/mol a 10^3 g/mol.

5 Además, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, el gráfico que muestra la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos máximos (picos) de distribución, en donde un primer máximo de distribución está en el intervalo de 10^2 g/mol a $5 \cdot 10^4$ g/mol y un segundo máximo de distribución está en el intervalo de $6 \cdot 10^4$ g/mol a 10^6 g/mol.

10 Además, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, en donde la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en el peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren en al menos $0,2 \cdot 10^1$ g/mol, especialmente en al menos $0,5 \cdot 10^1$ g/mol, preferiblemente en al menos 10^1 g/mol.

20 Típicamente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren como máximo en 10^5 g/mol, especialmente en como máximo 10^4 g/mol, preferiblemente en como máximo 10^3 g/mol.

25 Normalmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede tener al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde los al menos dos modos de distribución difieren en un intervalo de $0,2 \cdot 10^1$ g/mol a 10^5 g/mol, especialmente en un intervalo de $0,5 \cdot 10^1$ g/mol a 10^4 g/mol, preferiblemente en un intervalo de 10^1 g/mol a 10^3 g/mol.

30 Especialmente, según esta realización específica donde el copolímero de injerto (B) producido según el método definido antes en el presente documento y comprendido por la composición polimérica puede tener una distribución de masa molecular multimodal, especialmente una distribución de masa molecular bimodal, la distribución de masa molecular, especialmente la distribución de masa molecular basada en peso (especialmente véanse las Figs. 5A, 5B, 5C, 5D, 5E y 5F), puede comprender al menos dos modos (fracciones) de distribución de masa molecular, especialmente al menos dos modos de distribución de masa molecular basada en peso, en donde un primer modo de distribución está en el intervalo de 10^2 g/mol a $5 \cdot 10^4$ g/mol y un segundo modo de distribución está en el intervalo de $6 \cdot 10^4$ g/mol a 10^6 g/mol.

35 Con respecto a las películas producidas a partir de la composición polimérica de la invención, especialmente aplicando la composición polimérica de la invención a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), a continuación se describirán realizaciones típicas y representativas pero no limitantes, en donde todas estas realizaciones y características pueden modificarse seleccionando los restos (i), (ii), (iii) y opcionalmente (iv) (es decir, seleccionando los restos basándose en sus características y su interacción), especialmente de los grupos mencionados antes en el presente documento, particularmente con respecto al método de la invención, sus respectivas cantidades y ajustando el método de producción (p. ej., tiempo de polimerización, temperatura de polimerización, catalizador, agente de transferencia de cadena, etc., especialmente de acuerdo con los intervalos descritos con respecto al método de la invención antes en el presente documento) para obtener un copolímero de injerto (B) comprendido por la composición polimérica de la invención que se adapta o hace a medida para su aplicación o uso específico:

45 Típicamente, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener un contenido de gel en el intervalo de 10 a 95%, especialmente en el intervalo de 25 a 85%, preferiblemente en el intervalo de 30 a 80%, más preferiblemente en el intervalo de 35 a 75%, especialmente determinado por extracción Soxhlet con tetrahidrofurano (THF) como disolvente, preferiblemente según la norma ASTM-D2765.

50 Normalmente, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante),

pueden tener valores de despegado a 180° en el intervalo de 3 a 35 N/25 mm, especialmente en el intervalo de 4 a 30 N/25 mm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 25 N/25 mm, más preferiblemente de 5 a 10 N/25 mm, preferiblemente según la norma ASTM-D3330. Especialmente, para medir valores de despegado a 180°, se usan películas de 15 µm.

5 También, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de pegajosidad de bucle en el intervalo de 5 a 50 N/25 mm, especialmente en el intervalo de 6 a 40 N/25 mm, preferiblemente en el intervalo de 7 a 40 N/25 mm, preferiblemente según la norma ASTM-D6195. Especialmente, para medir los valores de pegajosidad de bucle, se usan películas de 15 µm.

10 Además, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de trabajo de adherencia en el intervalo de 10 a 240 J/m², especialmente en el intervalo de 20 a 220 J/m², preferiblemente en el intervalo de 30 a 200 J/m², preferiblemente según la norma ASTM-D6195. Especialmente para medir valores de trabajo de adherencia se usan películas de 15 µm.

15 Además, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de cizalladura en el intervalo de 30 a 14.000 min, especialmente en el intervalo de 50 a 13.000 min, preferiblemente en el intervalo de 120 a 12.000 min, preferiblemente según la norma ASTM-D3654. Especialmente para medir los valores de cizalladura se usan películas de 15 µm.

20 En particular, las películas producidas a partir de la composición polimérica, especialmente aplicando la composición polimérica a una superficie de soporte (vehículo) y posteriormente secando y/o eliminando la fase líquida (dispersante), pueden tener valores de SAFT en el intervalo de 20 a 200°C, especialmente en el intervalo de 30 a 185°C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 170°C, preferiblemente de conformidad con la norma ASTM-D4498. Especialmente para medir los valores de SAFT se usan películas de 15 µm.

25 Según una realización particular, la composición polimérica de la invención puede tener un valor de pH neutro o ligeramente ácido.

En otras palabras, la composición polimérica puede tener un valor de pH en el intervalo de 4 a 8, especialmente en el intervalo de 5 a 8, preferiblemente en el intervalo de 6,5 a 8.

30 Se prefiere especialmente que la composición polimérica tenga un valor de pH neutro o ligeramente alcalino (básico), especialmente en los intervalos antes definidos, porque de ese modo los grupos carboxílicos libres están presentes en el exterior de las partículas poliméricas y, por lo tanto, las partículas poliméricas son esencialmente no solubles en agua o dispersables en agua y se pueden usar como o en un adhesivo (es decir, en condiciones alcalinas, los grupos carboxílicos libres se convierten en grupos carboxilato, lo que conduce a la solubilidad o dispersabilidad en agua de las partículas poliméricas).

35 Según este aspecto de la presente invención, se prefiere que la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica sea retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente en condiciones de pH neutras o básicas (alcalinas), particularmente en condiciones de pH en el intervalo de 7 a 14, más particularmente en el intervalo de 7,5 a 12.

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

45 Además, según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando la composición polimérica y/o el copolímero comprendido por la composición polimérica es esencialmente retirada en condiciones neutras o básicas (alcalinas), especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) como se describe antes en el presente documento, después de una duración en el intervalo de 2 min a 45 min, especialmente en el intervalo de 3 min a 30 min, preferiblemente en el intervalo de 4 min a 20 min.

50 Estas condiciones (temperatura, valor de pH y tiempo) se usan típicamente, p. ej., durante los procedimientos de limpieza de botellas. Cuando la composición polimérica y/o el copolímero comprendido en la misma se pueden retirar fácilmente en esas condiciones, no sería necesario incorporar ninguna etapa adicional de retirada en un procedimiento respectivo sino que la retirada del adhesivo se incorporaría fácilmente a un procedimiento existente sin necesidad de cambiar ninguna condición del procedimiento.

55 Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica de la invención puede comprender además al menos un aditivo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en agentes de pegajosidad, resinas, agentes de tamponamiento, agentes de ajuste del pH, tensioactivos, agentes viscosificantes, modificadores de reología, agentes estabilizantes de rayos UV, agentes de protección térmica, plastificantes, ceras,

estabilizantes, dispersantes, conservantes, pigmentos, aceites, colorantes, saborizantes y combinaciones de los mismos.

5 Además, según una realización particular de este aspecto de la presente invención, la composición polimérica de la invención comprende además al menos un agente de pegajosidad, especialmente un agente de pegajosidad basado en resina.

Además, la composición polimérica puede caracterizarse por una o más de las características descritas antes en el presente documento.

10 Con respecto a detalles adicionales en cuanto a la composición polimérica según la presente invención, se puede hacer referencia a las descripciones anteriores del método de la invención, que se aplican en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

Según un **tercer** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de una composición polimérica como se define antes en el presente documento como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, particularmente un adhesivo sensible a la presión retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas).

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

Con respecto a detalles adicionales en cuanto al uso de la invención de una composición polimérica según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención y la composición polimérica de la invención, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

20 Según un **cuarto** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión, especialmente retirable en condiciones neutras o básicas (alcalinas), preferiblemente en forma de una dispersión preferiblemente de base acuosa (a base de agua) (emulsión o látex),

en donde el adhesivo comprende una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) como se define antes en el presente documento y/o

25 en donde el adhesivo se puede obtener usando una composición polimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) como se define antes en el presente documento y/o

en donde el adhesivo comprende un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio (es decir, copolímero de injerto (B)), como se define antes y más adelante en el presente documento.

30 Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, el adhesivo comprende además al menos un aditivo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en agentes de pegajosidad, resinas, agentes de tamponamiento, agentes de ajuste del pH, tensioactivos, agentes viscosificantes, modificadores de reología, agentes estabilizantes de rayos UV, agentes protectores térmicos, plastificantes, ceras, estabilizantes, dispersantes, conservantes, pigmentos, aceites, colorantes, saborizantes y combinaciones de los mismos.

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

Mediante la adición de componentes adicionales (es decir, aditivos o agentes de pegajosidad), las propiedades del adhesivo se pueden adaptar para adecuarse a la aplicación exacta.

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere que el adhesivo se caracterice por una o más de las características descritas antes en el presente documento.

40 Con respecto a detalles adicionales en cuanto al adhesivo según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención, la composición polimérica de la invención y el uso de la invención de la composición polimérica, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

45 Según un **quinto** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además al uso de un adhesivo como antes en el presente documento para unir y/o adherir etiquetas, embalajes, rótulos, ticket, marbetes, adhesivos, letreros, placas o similares a objetos.

Según este aspecto de la presente invención, se prefiere, cuando las etiquetas, embalajes, rótulos, ticket, marbetes, adhesivos, letreros, placas o similares unidos y/o adheridos son despegables y/o retirables y/o liberables de la objetos, especialmente en condiciones neutras o básicas (alcalinas) y/o especialmente cuando están en contacto con un medio neutro o básico (alcalino).

50 Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el uso del adhesivo se caracteriza por una o más de las características descritas antes en el presente documento.

Con respecto a detalles adicionales en cuanto al uso del adhesivo según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención, la composición polimérica de la invención, el uso de la invención de la composición polimérica y el adhesivo de la invención, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

5 Según un **sexto** aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio (es decir, copolímero de injerto (B)), en donde el copolímero de injerto se puede obtener a partir de la composición polimérica como se define antes en el presente documento, preferiblemente por eliminación del vehículo líquido, especialmente el vehículo líquido de base acuosa (a base de agua), de la composición polimérica.

10 Según una realización particular, conforme a este aspecto de la presente invención, la presente invención se dirige a un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio (es decir, copolímero de injerto (B)), especialmente un copolímero de injerto como se define antes en el presente documento,

en donde el copolímero de injerto es un copolímero de injerto aleatorio que comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición:

15 (i) el monómero (resto) (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C ,

(ii) el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono),
20 preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono- o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,

(iii) el monómero (resto) (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono,
25 más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono.

Además, según otra realización particular, conforme a este aspecto de la presente invención, la presente invención también se dirige a un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio (es decir, copolímero de injerto (B)), especialmente un copolímero de injerto como se define antes en el presente documento,

30 en donde el copolímero de injerto es un copolímero de injerto aleatorio que comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) según la siguiente definición:

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

35 (ii) el monómero (resto) (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono), preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (radical) (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono- o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,

(iii) el monómero (resto) (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono;
40

en donde el copolímero de injerto comprende una estructura copolimérica que comprende restos (i) y (ii) como se definen antes en el presente documento, cuya estructura copolimérica está unida covalentemente, mediante injerto, con otra estructura copolimérica que comprende restos (i), (ii) y (iii) como se definen antes en el presente documento.
45

Según una realización particular de este aspecto de la presente invención, el copolímero de injerto se puede obtener por un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas, preferiblemente un procedimiento de polimerización en emulsión por radicales de dos etapas, especialmente como se define antes en el presente documento.
50

Además, según una realización particular adicional de este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (i) que son diferentes entre sí y/o en donde el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (ii) que son diferentes entre sí.

Además, según otra realización particular de este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el

copolímero de injerto (B) comprende al menos dos especies monoméricas diferentes de al menos un resto (i), (ii) y/o (iii).

5 En este contexto, especie se refiere al monómero base del resto respectivo, como ya se mencionó anteriormente. Por ejemplo, dentro del resto (ii), el monometacrilato de isosorbida y el monometacrilato de isoborneol son dos especies diferentes de monómero (resto) (ii).

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el copolímero de injerto se caracteriza por una o más de las características descritas antes en el presente documento.

10 Con respecto a detalles adicionales en cuanto al uso del adhesivo según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención, la composición polimérica de la invención, el uso de la invención de la composición polimérica y el adhesivo de la invención y el uso de la invención del adhesivo, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

15 Un copolímero aleatorio (es decir, primer copolímero (A)) y/o una composición copolimérica preferiblemente de base acuosa (a base de agua) (es decir, emulsión, látex), especialmente en forma de una dispersión de base acuosa (a base de agua), que comprende dicho copolímero aleatorio, en donde el copolímero aleatorio y/o la composición copolimérica se pueden obtener por la primera etapa (a) del método definido antes en el presente documento.

Según una realización particular, se prefiere cuando el copolímero aleatorio comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) cada uno como se define antes en el presente documento y comprende grupos carboxilato libres $-C(O)-O^-$.

20 Además, según otra realización particular más, se prefiere cuando el copolímero aleatorio tiene una funcionalidad múltiple, especialmente al menos una funcionalidad triple, particularmente cuando se usa en un método de copolimerización, especialmente en la segunda etapa (b) del método definido antes en el presente documento, especialmente una funcionalidad como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante.

25 En este contexto, una funcionalidad múltiple se refiere a la posibilidad de usar el copolímero aleatorio de la invención simultáneamente para diferentes fines. Por ejemplo, el copolímero aleatorio de la invención se puede usar y/o funcionar como un emulsionante y un estabilizante al mismo tiempo y en el mismo procedimiento.

Además, según este aspecto de la presente invención, el copolímero aleatorio puede ser apropiado para usar y/o funcionar como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en un método de copolimerización, especialmente en la segunda etapa (b) del método definido antes en el presente documento.

30 Con respecto al copolímero aleatorio y/o la composición copolimérica, a continuación se describirán realizaciones y características típicas y representativas pero no limitantes:

Típicamente, el copolímero aleatorio, especialmente cuando los grupos carboxilato se han convertido en grupos ácido carboxílico, puede tener un índice de acidez (AV) en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, especialmente en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 85 a 100 mg KOH/g, especialmente determinado por valoración, particularmente valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664.

35 40 45 50
Típicamente, el copolímero aleatorio puede tener una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso (M_w), en el intervalo de 2.000 a 50.000 Da, especialmente en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da; especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso (M_w), se determina por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), en particular cromatografía de permeabilidad en geles (GPC), preferiblemente con detección del índice de refracción (RI), preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, particularmente con poliestireno (PS) como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

Especialmente, la composición copolimérica que comprende el copolímero aleatorio puede tener un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso.

Además, el copolímero aleatorio puede tener un diámetro de partículas (absoluto) en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm; especialmente determinado por la dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017.

Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el copolímero aleatorio y/o la composición copolimérica se caracteriza por una o más de las características descritas antes en el presente documento.

Con respecto a detalles adicionales en cuanto al uso del adhesivo según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención, la composición polimérica de la invención, el uso de la

invención de la composición polimérica y el adhesivo de la invención, el uso la invención del adhesivo y del copolímero de injerto de la invención, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

5 Según un séptimo aspecto de la presente invención, la presente invención se refiere además a un copolímero aleatorio (A) que se puede obtener por la primera etapa (a) del método como se define antes en el presente documento y en donde el copolímero aleatorio comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) cada uno como se define antes en el presente documento y comprende grupos carboxilato libres -C(O)-O-, en un método de copolimerización y como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en un método de copolimerización, especialmente en la segunda etapa (b) del método como se define antes en el presente documento.

10 Según este aspecto de la presente invención, también se prefiere cuando el uso del copolímero aleatorio se caracteriza por una o más de las características descritas anteriormente.

15 Con respecto a detalles adicionales en cuanto al uso del adhesivo según la presente invención, se puede hacer referencia a la descripción anterior del método de la invención, la composición polimérica de la invención, el uso de la invención de la composición polimérica y el adhesivo de la invención, el uso de la invención del adhesivo, el copolímero de injerto de la invención y el copolímero aleatorio de la invención, que se aplica en consecuencia también a este aspecto de la presente invención.

20 Por lo tanto, en general, la presente invención proporciona un método eficaz para producir composiciones poliméricas, especialmente composiciones para usar como o en adhesivos, especialmente adhesivos sensibles a la presión, particularmente adhesivos sensibles a la presión retirables en condiciones neutras o básicas (alcalinas) (es decir, en contacto con agua en condiciones neutras o básicas/alcalinas). Como se ha definido antes en el presente documento, la presente invención, es decir, tanto el método de la invención como las composiciones poliméricas y adhesivos de la invención que resultan de la misma y los diversos usos y aplicaciones de la misma, está ligada a una multitud de particularidades y ventajas, que distinguen claramente la presente invención de la técnicas desventajosas de la técnica anterior.

25 La presente invención se ilustra a continuación con referencia a diversos ejemplos, incluidas las respectivas figuras que se refieren a los mismos, cuyos ejemplos y figuras, sin embargo, no restringirán ni limitarán la presente invención de ninguna manera.

Descripción de las figuras

30 A continuación, la presente invención se elucidará con más detalle usando realizaciones preferidas y figuras. En relación con la elucidación de estas realizaciones preferidas, que sin embargo no son de ningún modo restrictivas en cuanto a la presente invención, también se muestran otras ventajas, particularidades, propiedades, aspectos y características de la presente invención.

En las figuras:

- La Fig. 1 muestra la conversión instantánea y global durante la etapa (a) según una realización particular de la invención;
- 35 La Fig. 2 muestra las distribuciones de masa molecular medidas por SEC/RI (cromatografía de exclusión por tamaños con detección de índice de refracción) de dos primeros copolímeros (A) diferentes según realizaciones particulares de la invención;
- La Fig. 3 muestra la conversión instantánea y global durante la etapa (b) según una realización particular adicional de la invención;
- 40 La Fig. 4 muestra los tamaños medios de partículas durante la etapa (b) según otra realización particular más de la invención;
- Las Figs. 5A y 5B muestran cada una distribuciones de masa molecular medidas por SEC/RI de la fracción soluble en tetrahidrofurano de diversos copolímeros de injerto (B) comprendidos por los látex de la invención (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular más de la invención;
- 45 Las Figs. 5C, 5D, 5E y 5F muestran cada una distribuciones de masa molecular bimodales medidas por SEC/RI de la fracción soluble en tetrahidrofurano de diversos copolímeros de injerto (B) comprendidos por los látex de la invención (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular más de la invención, incluyendo una respectiva desconvolución que muestra los dos modos diferentes (fracciones) y sus máximos (picos) de distribución, así como sus respectivas proporciones en porcentaje (%);
- 50 La Fig. 6 muestra valores de despegado y pegajosidad de bucle (es decir, fuerzas de despegado y pegajosidad de bucle) de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular más de la invención;

- La Fig. 7 muestra valores de SAFT de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular de la invención;
- La Fig. 8 muestra valores de cizalladura de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular de la invención;
- 5 Las Figs. 9A y 9B muestran cada una valores de pegajosidad de sonda de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) y las respectivas curvas de tensión-deformación según otra realización particular más de la invención;
- Las Figs. 10A y 10B muestran cada una curvas de reología lineal (es decir, módulos de almacenamiento y pérdida) medidas a 23°C de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular de la invención;
- 10 Las Figs. 11A y 11B muestran cada una curvas de viscosidad compleja medidas a 23°C de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según una realización particular de la invención;
- Las Figs. 12A y 12B muestran cada una curvas del módulo de almacenamiento G' y del módulo de pérdida G'' (es decir, curvas maestras) de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular de la invención;
- 15 Las Figs. 13A y 13B muestran cada una curvas del factor de amortiguación $\tan \delta$ de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) según otra realización particular de la invención;
- Las Figs. 14A y 14B muestran cada una valores de despegado a 180° de diversos látex (es decir, composiciones poliméricas) tras la exposición al agua en diferentes tiempos de remojo según otra realización particular más de la invención;
- 20 La Fig. 15 muestra un esquema de la primera etapa (a) según una realización particular de la presente invención;
- La Fig. 16 muestra un esquema de la conversión de los grupos ácido carboxílico libres del primer copolímero (A) en grupos carboxilato (es decir, etapa final o parte de la etapa (a)) incluyendo la formación intermedia posterior de agregados y el hinchamiento de los mismos (p. ej., inclusión de monómeros libres y oligorradales, etc.), seguido de la segunda etapa (b) posterior (es decir, polimerización) según otra realización particular de la presente invención;
- 25 La Fig. 17 muestra un esquema de retirada, de un sustrato, de una película o cinta adhesiva de PSA que comprende o está formada por una composición polimérica de la invención y/o por un copolímero de injerto (B) de la invención, respectivamente, por exposición a una solución de NH_4OH (p. ej., por emersión en dicha solución), incluyendo un potencial mecanismo de acción molecular, según una realización particular adicional de la presente invención.
- 30
- 35 Para más detalles sobre las figuras y una descripción más detallada de las mismas, se hace referencia a los siguientes ejemplos de la presente invención, donde estas figuras se analizan en el contexto de los experimentos realizados y los respectivos resultados obtenidos.

Ejemplos

Abreviaturas

- 40 - OA: acrilato de 2-octilo (corresponde al monómero (resto) (i))
- IBOMA: metacrilato de isobornilo (corresponde al monómero (resto) (i))
- Mezcla ISOMA: mezcla de isosorbida monometacrílica y dimetacrílica (corresponde al monómero (resto) (ii))
- ISOMA mono: isosorbida monometacrílica (corresponde al monómero (resto) (ii))
- MAA: ácido metacrílico (corresponde al monómero (resto) (iii))
- 45 - EHTG: agente de transferencia de cadena, tioglicolato de 2-etilhexilo
- NaPS: persulfato de sodio
- SDS dodecilsulfato de sodio
- EHA acrilato de 2-etilhexilo

Síntesis de los copolímeros aleatorios de la invención (es decir, primeros copolímeros de la invención (A) = ASR)

5 Se produce un copolímero aleatorio de la invención de origen biológico (también llamado de forma sinónima primer copolímero (A) o ASR = resina soluble en álcali) usando acrilato de 2-octilo (OA) como monómero (resto) (i), una mezcla de isosorbida monometacrílica y dimetacrílica (mezcla ISOMA) con una relación molecular de 4:1 o metacrilato de isobornilo (IBOMA) como monómero (resto) (ii) y ácido metacrílico (AA) como monómero (resto) (iii). Además, se usa tioglicolato de 2-etilhexilo (EHTG) como agente de transferencia de cadena para obtener, en una primera etapa (a) del método de la invención, copolímeros (es decir, copolímeros aleatorios (A) de la presente invención, denominados de forma sinónima ASR) con una masa molecular media en peso de la fracción soluble en tetrahidrofurano de aproximadamente 10.000 Da. Se sintetizan dos ASR diferentes con la siguiente relación de monómeros y contenido biológico:

Tabla 1: ASR de la invención sintetizados (primeros copolímeros aleatorios (A)), en donde las cantidades se dan en% en peso

ASR	OA	IBOMA	mezcla ISOMA	MAA	contenido biológico
R1	75	10	-	15	62%
R2	75	-	10	15	61%

15 Las reacciones se llevan a cabo en un reactor de vidrio con camisa de 250 ml equipado con refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno y alimentación, salida de muestra y agitador de acero inoxidable tipo ancla. Primero, el reactor se carga con la carga inicial (véase la Tabla 2) y luego se purga con nitrógeno y la temperatura se aumenta con agitación a 200 rpm hasta 80°C. Una vez que se alcanza la temperatura, se añade una solución acuosa de iniciador en forma de inyección y luego se alimenta la preemulsión de monómero durante un periodo de tiempo de 40 min. Después del procedimiento de alimentación se lleva a cabo un procedimiento de postpolimerización durante 30 min. Las composiciones usadas para la carga inicial, la solución de iniciador y la preemulsión de monómero se especifican en la Tabla 2 y en la Fig. 15 se presenta un esquema representativo del procedimiento.

Tabla 2: Composición de la carga inicial, la solución de iniciador y la preemulsión usada

		cantidad [g]
Carga inicial	agua	85
initial charge	SDS (15%)	1,33
Solución de iniciador	agua	6,64
initiator solution	NaPS	0,5
Preemulsión de monómeros	agua	20
	SDS (15%)	1,13
	monómeros	30
	EHTG	1,1

25 Las dos ASR de origen biológico sintetizadas se obtienen como dispersiones estables con conversión completa y un contenido de sólidos de aproximadamente 25% y tamaños de partículas similares entre 100 nm y 125 nm. En la Fig. 1 se muestra un ejemplo representativo de la evolución de la conversión instantánea y global de ASR R1. Además, la Fig. 2 muestra las distribuciones de masa molecular de las fracciones solubles en tetrahidrofurano de las dos ASR sintetizadas R1 y R2. La Tabla 3 muestra las dos composiciones de resina junto con sus propiedades principales, a saber, tamaño de partículas medio-intensidad (Dp), masa molecular (Mw), índice de polidispersidad (Đ), temperatura de transición vítrea (Tg) e índice de acidez experimental (AV). Ambas resinas tienen masas moleculares similares que están alrededor del valor objetivo de 10.000 Da, en donde R1 (que contiene la mezcla ISOMA) da una Tg más baja en comparación con R2 (que contiene IBOMA).

35 Tabla 3: Composición, tamaño de partícula, masa molecular, índice de polidispersidad, temperatura de transición vítrea y valor de acidez de las ASR sintetizadas.

ASR	composición	Dp	Mw	Đ	Tg	AV
-----	-------------	----	----	---	----	----

		[nm]	[kDa]		[°C]	[mg/g]
R1	OA:IBOMA:MAA (75:10:15)	125	9,3 ± 0,2	1,9	-30	88
R2	OA: Mezcla ISOMA:MAA (75:10:15)	104	9,5 ± 0,2	2	-40	89

La conversión se determina gravimétricamente y el tamaño de partícula se determina por dispersión dinámica de luz (DLS). El índice de acidez se mide mediante valoración potenciométrica según la norma ASTM D664 para determinar la cantidad de grupos ácido carboxílico libres en la resina. La resina se disuelve en isopropanol y luego la solución se valora con solución de KOH (1,0 M). La cantidad de grupos ácidos viene dada por el índice de acidez (AV):

$$AV = \frac{mg\ KOH}{g\ ASR}$$

Donde AV es la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio que se requiere para neutralizar un gramo de ASR. El índice de acidez teórico de las ASR es de 98 mg de KOH/g de ASR. La distribución de masa molecular de la fracción soluble en THF se mide por cromatografía de exclusión por tamaños (SEC/RI) a 35°C. La temperatura de transición vítrea (Tg) se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En este sentido, cabe mencionar que la presencia de dimetacrilato de isosorbida en R2 proporciona dobles enlaces colgantes dentro de la estructura del polímero, lo que puede confirmarse mediante RMN ¹H.

Síntesis de adhesivos sensibles a la presión de la invención (es decir, composiciones poliméricas de la invención que comprenden los copolímeros de injerto de la invención (B))

Usando las dos ASR diferentes (es decir, R1 y R2) producidas en la primera etapa (a) según el procedimiento descrito anteriormente, se sintetizan en total seis PSA diferentes (de forma sinónima también copolímeros de injerto (B)), según una segunda etapa (b) del método de la invención, usando una preemulsión de (otros) monómeros (i) y (ii) y opcionalmente un agente de transferencia de cadena en las siguientes cantidades especificadas (es decir, además de las ASR R1 o R2 ya sintetizadas):

Tabla 4: Cantidades de monómeros y CTA usados además de las ASR sintetizadas para la síntesis de PSA de la invención, en donde para los PSA R1.1, R1.2 y R1.3 se usa R1 y para los PSA R2.1, R2.2 y R2.3 se usa R2, en donde las cantidades de los monómeros se dan en % en peso.

PSA	OA	IBOMA	ISOMA mono	EHTG [% wbm]
R1.1	100	-	-	-
R1.2	85	15	-	-
R1.3	85	15	-	0,025
R2.1	85	15	-	-
R2.2	85	15	-	0,025
R2.3	85	10	5	0,025

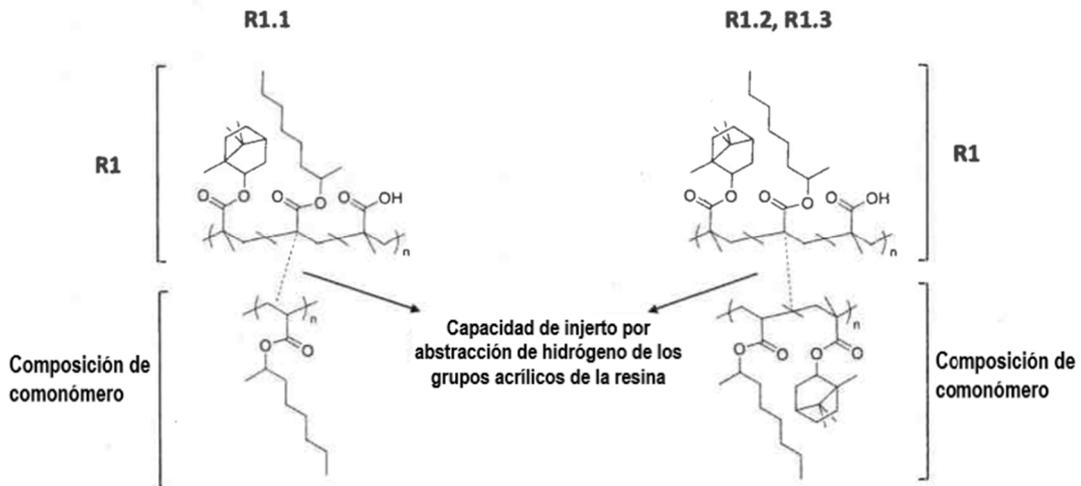
Para la síntesis de los PSA/composición polimérica a base de agua, respectivamente, primero se carga en el reactor una cantidad conocida de ASR sintetizada (es decir, R1 o R2), luego se eleva la temperatura a 80°C bajo un flujo moderado de nitrógeno. Después de eso, se añade una inyección de amoníaco, seguido de 10 minutos de agitación a 200 rpm (es decir, conversión de los grupos ácido carboxílico libres de la ASR en grupos carboxilato). Luego, se añade una inyección de solución de iniciador y se alimenta la preemulsión de monómeros (i) y (ii) (como se especifica en la Tabla 4) durante un periodo de tiempo de 120 min. Posteriormente se realiza un procedimiento de postpolimerización durante 60 min adicionales a 80°C. La relación de ASR:preemulsión de monómeros (es decir, monómeros de segunda etapa) es 20:80. La ASR se usa como una semilla, un estabilizante polimérico y un emulsionante en la síntesis del PSA final. Además, como referencia, también se produce un PSA comparativo de referencia, usando una polimerización en emulsión de dos etapas con los monómeros acrilato de 2-etilhexilo (EHA), metacrilato de metilo (MMA) y ácido metacrílico (MAA) con la siguiente composición: EHA:MMA:MAA (84:15:1). Las composiciones usadas para la carga inicial, la inyección de amoníaco, la solución de iniciador y la preemulsión de monómero para producir los PSA de la invención se muestran en la Tabla 5 y en la Fig. 16 se presenta un esquema

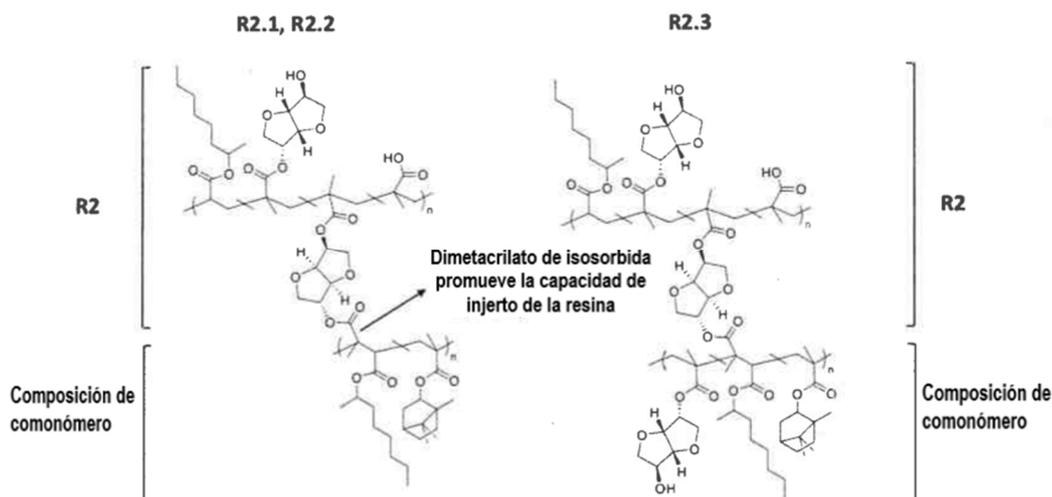
representativo del procedimiento.

Tabla 5: Composición de la carga inicial, la inyección de amoniac, la solución de iniciador y la preemulsión usados en la segunda etapa o la síntesis de PSA

		cantidad [g]
Carga inicial	ASR	28,6
Base	amoniac (25%)	0,77
Solución de iniciador	agua	3
initiator solution	NaPS	0,226
Preemulsión de monómeros	agua	23,86
	SDS (15%)	1,02
	monómeros	45,14

- 5 Los látex de origen biológico (PSA) con un contenido final de sólidos de 50% y tamaños de partículas entre 210 nm y 230 nm (véase, por ejemplo, la evolución del tamaño de partículas de R1.2 en la Fig. 4) se obtienen como dispersiones estables. Con ambas resinas se pudieron lograr condiciones de alimentación escasa (es decir, una conversión instantánea cercana a 100%). En la Fig. 3 se muestra un ejemplo representativo de la evolución de la conversión instantánea y global para R1.2.
- 10 A continuación se muestran varias estructuras de ejemplo que ilustran copolímeros producidos por el método de la invención y comprendidos por la composición polimérica de la invención (es decir, composiciones poliméricas/copolímeros de injerto (B) de la invención de los Ejemplos R1.1, R1.2, R1.3, R2.1, R2.2 y R2.3).





Las propiedades principales, a saber, el tamaño de partícula medio-intensidad (D_p), contenido de gel, masa molecular de la fracción soluble en tetrahidrofurano (M_w), índice de polidispersidad (\mathcal{D}), temperatura de transición vítrea (T_g) y el contenido biológico de los PSA sintetizados se resumen en la Tabla 6.

5 Tabla 6: Composición diámetro de partícula, contenido de gel, masa molecular, índice de polidispersidad, temperatura de transición vítrea y contenido biológico de los PSA sintetizados (composición polimérica o los respectivos copolímeros de injerto (B))

PSA	composición de preemulsión de monómeros	D_p [nm]	Gel [%]	M_w [kDa]	\mathcal{D}	T_g [°C]	contenido biológico [%]
R1.1	OA (100)	230	66 ± 51	63 ± 5	4,1	-43	71
R1.2	OA:IBOMA (85:15)	229	61,5 ± 0,2	89 ± 0,3	6,2	-28	71
R1.3	OA:IBOMA:CTA* (85:15)	210	50,3 ± 0,2	111 ± 0,3	5,9	-28	71
R2.1	OA:IBOMA (85:15)	215	56,2 ± 0,2	104 ± 1,3	6,2	-28	70
R2.2	OA:IBOMA:CTA* (85:15)	210	51,3 ± 1	122 ± 19,6	8,	-28	70
R2.3	OA:IBOMA:ISOMA mono:CTA* (85:10:5)	220	47 ± 2	1514,3	9,6	-29	70

CTA*: 0,025% en peso de EHTG basado en la preemulsión de monómeros

10 Para determinar el contenido de gel (GC S) se realizan extracciones Soxhlet de los látex secos. La extracción Soxhlet describe el procedimiento de extracción continua de componentes solubles de los sólidos. El THF (tetrahidrofurano) se usa como disolvente para la determinación del contenido de gel en poliacrilatos a base de agua. La parte soluble en THF del poliacrilato (la llamada "sol") se extrae de la parte insoluble en THF (la llamada "gel").

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

20 Para medir el contenido de gel se usan como soporte almohadillas cuadradas de fibra de vidrio (CEM). Se ponen unas pocas gotas de látex sobre el filtro (peso del filtro = W_1) y se secan al vacío durante la noche a temperatura ambiente. Se pesa el filtro junto con el polímero seco (W_2) y luego se realiza una extracción continua con THF a reflujo en el Soxhlet durante 24 horas. El peso de la muestra seca (W_3) se toma una vez completada la extracción. El contenido de gel se calcula como la relación entre el peso de la fracción de polímero insoluble y el de la muestra inicial, como se muestra con la siguiente ecuación:

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

Las distribuciones de masa molecular soluble en THF de los látex sintetizados usando ASR R1 y ASR R2 se muestran

en las Figs. 5A y 5B, en donde la Fig. 5A muestra la distribución de masa molecular de la ASR R1 sintetizada así como de los PSA R1.1, R1.2 y R1.3 que comprenden cada uno R1 y la Fig. 5B muestra la distribución de masa molecular de la ASR R2 sintetizada y de los PSA R2.1, R2.2. y R2.3, que comprenden cada uno R2. En este sentido, las Figs. 5C, 5D, 5E y 5F muestran cada una distribuciones de masa molecular bimodales medidas por SEC/RI de los PSA R1.2 (Fig. 5C), R1.3 (Fig. 5D), R2.1 (Fig. 5E) y R2.2 (Fig. 5F), que incluye una desconvolución respectiva que muestra los dos modos diferentes (fracciones) y sus máximos (picos) de distribución, así como sus respectivas relaciones en porcentaje (%).

El uso de R1 conduce a distribuciones de masa molecular en las que la ASR contribuye significativamente a la masa molecular soluble, concretamente en la región que va desde 10^3 a $5 \cdot 10^4$ Da. Esta contribución es notable para el PSA R1.1 y se reduce cuando se usa también 15% en peso de IBOMA (PSA R1.2). La incorporación de este monómero de metacrilato conduce a una disminución del contenido de gel y, por lo tanto, a un aumento de la fracción soluble del polímero (véase la Tabla 6). Esto da como resultado una menor contribución de la resina a toda la masa molecular soluble debido a que estaba presente una mayor cantidad de cadenas poliméricas solubles más largas con una masa molecular entre $5 \cdot 10^4$ y 10^6 Da en la fracción sol. Esta contribución es todavía menor cuando se usa un agente de transferencia de cadena (PSA R1.3) debido al menor contenido de gel y, por lo tanto, a la mayor cantidad de cadenas poliméricas solubles.

Sin embargo, cuando se emplea ASR R2, se obtienen PSA con un ancho similar de las distribuciones de masa molecular soluble y una menor contribución de ASR (véase la Fig. 5B). Esto se debe, sin estar ligado a ninguna teoría, a la presencia de dobles enlaces colgantes, procedentes del dimetacrilato de isosorbida en ASR R2, que son capaces de promover reacciones de injerto entre la ASR y las cadenas poliméricas producidas en la segunda etapa (b). El injerto con los dobles enlaces colgantes de ASR da como resultado una fracción más baja de ASR libre en el polímero soluble, es decir, un área bajo la curva más pequeña en la región correspondiente de la masa molecular de ASR. Vale la pena señalar que hay un aumento tanto del peso molecular soluble como del índice de dispersidad para los PSA que contienen RSA R2, lo cual, sin estar ligado a ninguna teoría, probablemente se deba a este procedimiento de injerto.

Propiedades reológicas

Se llevan a cabo experimentos de reología lineal en películas producidas a partir de la composición polimérica que resulta del método de la invención y arrojan luz sobre las propiedades viscoelásticas de estas películas de PSA, así como de la correlación de las propiedades viscoelásticas con la composición química y la microestructura.

En este punto es importante señalar que los PSA que comprenden ASR R2 contienen, además del ácido metacrílico, grupos hidroxilo libres procedentes de ISOMA mono (de la isosorbida monometacrílica). Estos grupos hidroxilo libres interactúan entre sí y/o con los grupos ácido libres mediante enlaces de hidrógeno.

Las Figs. 10A y 10B presentan la variación del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G'') en un intervalo de frecuencias a 23°C para los PSA sintetizados, respectivamente. Para todas las películas de PSA, G' sigue siendo mayor que G'' , lo que significa una respuesta reológica como un sólido elástico blando antes del régimen de transición ($G' \sim G''$).

Para los PSA sintetizados con ASR R1, el PSA R1.2 tiene el módulo de almacenamiento (G') mayor ya que su microestructura (polímero más duro con una fracción de gel sustancial) promueve el comportamiento similar a sólido y, por lo tanto, la mejora del almacenamiento de energía. Los PSA R1.1 y R1.3 tienen G' y G'' menores que el PSA R1.2. El PSA R1.3 solo difiere en la fracción de gel (que es menor debido al CTA añadido en la segunda etapa (b)) y tiene menores G' y G'' en frecuencias bajas, pero en frecuencias altas se comporta de manera muy similar al PSA R1.2 (es decir, R1.2 frente a R1.3). El PSA R1.1 se define por la blandura de la estructura polimérica de OA y presenta valores de G' y G'' dos veces más pequeños que los otros dos PSA R1.2 y R1.3 a pesar de que tienen fracciones de gel más grandes.

Para el PSA que comprende ASR R2, las diferencias en G' y G'' no son tan pronunciadas como para los PSA que comprenden ASR R1, probablemente porque para todos los PSA se usa IBOMA como monómero (ii) en la segunda etapa (b). Sin embargo, cuando en la segunda etapa (b) (R2.3) se usa ISOMA mono como monómero (ii) se miden valores ligeramente mayores de G' (y más claramente valores mayores de G''). Esto se puede ligar a la formación de interacciones de enlaces de hidrógeno, que refuerzan el carácter viscoelástico de la red polimérica mejorando la elasticidad, pero también la disipación de energía.

Cabe mencionar que cuanto mayor es la densidad de los enlaces de hidrógeno, más prevalece la naturaleza elástica sobre la naturaleza viscosa. La viscosidad compleja (η^*) se define como una viscosidad dependiente de la frecuencia, concretamente como la diferencia entre la viscosidad dinámica y la viscosidad fuera de fase imaginaria. Esta propiedad reológica representa la resistencia del material al flujo, que aumenta con las interacciones supramoleculares. Con el fin de aclarar si las interacciones supramoleculares afectan la naturaleza viscoelástica de los PSA, se mide la viscosidad compleja.

Las Figs. 11A y 11B muestran la variación de la viscosidad compleja η^* en un intervalo más amplio de frecuencias a

23°C para ambas series de formulaciones de PSA. Se observa un aumento de η^* de la formulación R2.1 a la formulación R2.2 a pesar de la reducción del contenido de gel en esta última (véase la Fig. 11B). En este sentido, el aumento de la movilidad de la cadena promueve la interacción de los enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, la resistencia del material a fluir. Usando ISOMA mono en la formulación R2.3 η^* aumenta como consecuencia de la mayor densidad de enlaces de hidrógeno, mejorando así la naturaleza elástica, a la vez que produce contenidos de gel similares controlados por la concentración de CTA. Para los PSA que comprenden ASR R1 se observan diferentes características (véase la Fig. 11A), se detecta un aumento de la viscosidad compleja cuando se usa IBOMA (R1.1 frente a R1.2). Sin embargo, η^* disminuye cuando se reduce el contenido de gel en la formulación R1.3 debido a la mejora del comportamiento similar a líquido junto con la falta de interacciones supramoleculares.

La formación de enlaces de hidrógeno entre cadenas poliméricas también puede explicar las menores diferencias encontradas entre G' y G'' para PSA que comprende ASR R2. En este sentido, las interacciones intermoleculares proporcionan una mejor estabilidad para la estructura del polímero, es decir, un mejor equilibrio entre el comportamiento similar a sólido y similar a líquido del PSA. Esas diferencias se notan especialmente en frecuencias por debajo del régimen de transición ($G' \sim G''$), volviéndose más pronunciadas en el régimen sólido ($G' \gg G''$) y teniendo pequeñas diferencias a lo largo del régimen disipativo ($G' < G''$). La construcción de curvas maestras usando el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) proporciona una visión efectiva de la viscoelasticidad del PSA en un amplio intervalo de frecuencias.

Las Figs. 12A y 12B muestran las curvas maestras para los PSA a 23°C así como el valor de la frecuencia a la que se cruzan los gráficos individuales G' y G'' (ω_e).

Los PSA que comprenden ASR R1 conducen a diferentes curvas maestras con una mayor separación entre G' y G'' al inicio del régimen sólido. Esas diferencias en la forma de las curvas maestras TTS se atribuyen al cambio en el comportamiento viscoelástico cuando se usa IBOMA como monómero (ii) en la segunda etapa (b). Sin embargo, se obtienen curvas maestras superpuestas que tienen una forma similar para los PSA que comprenden ASR R2. Además, se observan valores de módulo ligeramente más cercanos cuando se usa ISOMA mono también como monómero (ii) en la segunda etapa (b) (R2.3).

El valor ω_e arroja luz sobre la correlación entre la naturaleza de la resina y la composición y su influencia en la viscoelasticidad final. La frecuencia de reticulación se produce a frecuencias más bajas (comportamiento más elástico) cuando se usa IBOMA como monómero (ii) en la segunda etapa (b) para los PSA que comprenden ASR R1. El ligero aumento en el punto de cruce, ω_e (de 173 a 204 Hz) para R1.3 (en comparación con R1.2) probablemente se deba al menor contenido de gel que mejora la fluidez del polímero, lo que concuerda con un material más tipo viscoso. A pesar de las similitudes en las curvas maestras TTS de los PSA que comprenden ASR R2, se detecta una reducción progresiva de ω_e que corrobora que las interacciones supramoleculares influyen en la relajación de las cadenas moleculares hacia un comportamiento más similar a sólido. Sin embargo, aparte de esta mejora del componente elástico, las propiedades disipativas de los PSA R2.2 y R2.3 son especialmente interesantes para aplicaciones como PSA de alto rendimiento.

El factor de amortiguación ($\tan \delta$) de estos PSA (R2.2 y R2.3) es mayor que 0,7 durante cuatro décadas hasta alcanzar la frecuencia específica ω_e . Esto corrobora que las interacciones por enlaces de hidrógeno mejoran el comportamiento disipativo del adhesivo, pero también amplía el intervalo de frecuencia de estas interacciones supramoleculares (véanse las Figs. 13A y 13B). Además, los valores de $\tan \delta$ casi se unen en amplios intervalos de frecuencia, lo que indica un buen equilibrio de la viscoelasticidad de la red polimérica.

Propiedades adhesivas

Las propiedades adhesivas de los PSA sintetizados se caracterizan por diferentes métodos. Los ensayos de despegado, pegajosidad de bucle y pegajosidad de sonda se realizan a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad. Para todos los ensayos, los valores medios de cuatro mediciones repetidas se muestran en la Tabla 7. La resistencia al despegado a 180° , la pegajosidad de bucle, el trabajo de adherencia, la cizalladura y SAFT se miden con películas de $15 \mu\text{m}$, mientras que el ensayo de adherencia de sonda se mide con películas de $100 \mu\text{m}$. Estas películas adhesivas se preparan colando la dispersión polimérica sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) tratada a la llama ($29 \mu\text{m}$ de espesor) usando un aplicador de película de acero inoxidable con un espacio.

Tabla 7: Composición, despegado, pegajosidad de bucle, trabajo de adherencia (WA), cizalladura y valores SAFT de los PSA sintetizados

PSA	composición de preemulsión de monómeros	despegado [N/25mm]	pegajosidad de bucle [N/25mm]	WA [J/m ²]	cizalladura [min]	SAFT [°C]
R1.1	OA (100)	3,5±0,8	3,1 ±0,6	43 ±6	393±35	70±1
R1.2	OA:IBOMA (85:15)	6,6 ± 0,4	6,6 ± 0,1	132 ± 8	15047 ± 439	94 ± 1

R1.3	OA:IBOMA:CTA* (85:15)	7,3 ± 0,8	6,2 ± 0,5	119 ± 15	1659 ± 73	82 ± 1
R2.1	OA:IBOMA (85:15)	6 ± 0,5	5,1 ± 0,4	79 ± 2	5273 ± 40	100 ± 1
R2.2	OA:IBOMA:CTA* (85:15)	6,9 ± 0,5	10 ± 1	179 ± 24	2137 ± 130	90 ± 1
R2.3	OA:IBOMA:ISOMA mono:CTA* (85:10:5)	5,8 ± 0,4	5,4 ± 0,4	102 ± 5	4334 ± 180	85 ± 1

CTA*: 0,025% en peso de EHTG basado en la preemulsión de monómero

Los ensayos de pegajosidad de bucle se realizan sobre una placa de acero inoxidable de 25 mm de ancho. Probetas de cinta de PSA de 10 cm de largo con una anchura de 25 mm se fijan en un bucle a la sujeción superior del equipo. El bucle se mueve hacia abajo a una velocidad de 0,1 mm/s hasta que entra en contacto total con la placa de acero inoxidable (25 mm x 25 mm). Se deja en contacto con la placa de acero inoxidable durante 0,1 segundos antes de moverlo hacia arriba a una velocidad de 0,055 mm/s. Se mide la fuerza necesaria para despegar el bucle. El trabajo relativo de adherencia (WA) se calcula por medio de la integración de las curvas de pegajosidad de bucle. Las curvas para la pegajosidad y el despegado del bucle se ilustran en la Fig. 6.

Los ensayos de cizalladura se realizan en paneles de acero inoxidable usando un equipo de cizalladura/SAFT (Chemstruments, modelo SS-HT-8). Las probetas de cinta de PSA se aplican al panel con un área de contacto de 25 mm x 25 mm y se presionan cuatro veces con un rodillo recubierto de caucho de 1 kg. Las cintas aplicadas se dejan reposar durante 10 minutos, los extremos libres de las cintas se unen a una masa de 1000 g. El panel de ensayo (con las cintas aplicadas) se sostiene en el banco de pruebas en un ángulo de aproximadamente 1° con respecto a la vertical. Se registra el tiempo hasta el fallo, es decir, el tiempo desde la fijación de la masa hasta la separación completa de la cinta del panel de ensayo. El ensayo se realiza a una temperatura de 23°C. Los ensayos de SAFT se preparan de manera similar a los ensayos de cizalladura, sin embargo, una vez colocados los pesos, se aumenta la temperatura de 23°C a 200°C a una velocidad de 1°C/min y se registra la temperatura de fallo. Las curvas respectivas de los valores de SAFT se ilustran en la Fig. 7 y las curvas de los valores de cizalladura se ilustran en la Fig. 8.

Independientemente del tipo de ASR usado, el uso de IBOMA como monómero en la segunda etapa (b) es ventajoso porque mejora la cohesividad entre las cadenas de polímero durante el procedimiento de (des)pegado y garantiza el fallo adhesivo en lugar del fallo cohesivo. En comparación, el alto comportamiento similar a líquido de la formulación R1.1 ($T_g = -43^\circ\text{C}$), que se compone principalmente de OA, junto con un contenido de gel muy alto da como resultado propiedades adhesivas deficientes.

La composición de la ASR juega un papel importante en la microestructura del polímero del PSA final (es decir, copolímero de injerto (B)) y, por lo tanto, en el rendimiento de adherencia del material. Con el fin de comprender el papel del ASR, a continuación se comparan los PSA con las mismas composiciones de monómeros usadas en la segunda etapa (b), pero que tienen diferentes ASR (es decir, R1.2 frente a R2.1 y R1.3 frente a R2.2).

Comparación de R1.2 y R2.1: Aunque la formulación R1.2 triplica los valores de resistencia a la cizalladura de la formulación R2.1 (véase la Fig. 8) debido a su mayor contenido de gel, también muestra una mayor adhesividad, es decir, valores más altos de pegajosidad de bucle y valores de trabajo de adherencia (véase la Fig. 6). Esto puede explicarse por la mayor cantidad de ASR libre presente en la formulación R1.2 en comparación con R2.1 (véase distribución de masa molecular en la Fig. 5A), que favorece la adherencia instantánea.

Comparación de R1.3 y R2.2: La adición de CTA controla la formación del polímero en gel y, por lo tanto, se obtienen masas moleculares similares (es decir, masas moleculares de una fracción soluble en tetrahidrofurano). Sin embargo, se detectan mayores valores de pegajosidad de bucle, trabajo de adherencia, resistencia a la cizalladura y SAFT para R2.2, lo que se debe, sin estar ligado a ninguna teoría, a la formación de enlaces de hidrógeno $\text{OH}\cdots\text{OH}$ y $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$ entre las cadenas de polímeros que tienen una mejor movilidad e interactúan entre sí debido a la reducción de la densidad de reticulación. Estas interacciones supramoleculares forman una red física reversible que refuerza la matriz polimérica pero también permite el movimiento molecular y, por lo tanto, mejora la fuerza de adherencia. La red dinámica mejora la adherencia inicial y la liberación de energía durante el procedimiento de desprendimiento, así como el comportamiento similar a sólido del material, que aumenta cuando la densidad de enlaces de hidrógeno es mayor. Este es el caso para el PSA R2.3, en el que la incorporación de 5% en peso de ISOMA proporciona un valor de resistencia a la cizalladura dos veces mayor que para el PSA R2.2 debido al aumento de la elasticidad del adhesivo, que también reduce la resistencia al despegado y la pegajosidad de bucle.

La eficacia de las interacciones de los enlaces de hidrógeno en los PSA R2.1 y R2.2 es un resultado de la capacidad de injerto de la ASR (es decir, la ASR R2 contiene dobles enlaces carbono-carbono libres). Esta incorporación covalente conduce a cadenas poliméricas más largas con grupos carboxílicos e hidroxilo colgantes adecuados para la adherencia y cohesión, siendo esta última propiedad más destacable en la formulación R2.3.

Los ensayos de pegajosidad de la sonda son una herramienta útil para comprender mejor cómo afectan al rendimiento final las interacciones supramoleculares y la naturaleza viscoelástica de un PSA. Las Figs. 9A y 9B muestran las curvas de tensión-deformación para los PSA sintetizados usando ASR R1 (Fig. 9A) o ASR R2 (Fig. 9B). Como se

mencionó anteriormente, el uso de IBOMA en la segunda etapa (b) fortalece la cohesividad del PSA. Esto también se refleja durante el procedimiento de desprendimiento del PSA R1.2, mostrando un pico ancho de tensión por encima de 1,7 MPa seguido de una menor velocidad de propagación de las grietas a lo largo del procedimiento de fibrilación, lo que produce un mayor alargamiento de rotura que el PSA R1.1. Para PSA R1.3, que tiene un contenido de gel más bajo, se observan fibrillas adhesivas más largas pero más débiles como consecuencia del aumento del componente viscoso.

Por otro lado, son destacables las formas de las curvas tensión-deformación obtenidas para los PSA que comprenden ASR R2: se observa un aumento constante de la tensión durante la fibrilación (después del proceso de relajación) hasta valores elevados de deformación que pueden considerarse como un refuerzo de las fibras del material. Este comportamiento es más importante cuando la concentración de restos derivados de ISOMA aumenta en el PSA (especialmente PSA R2.3). Los valores de deformación también aumentan cuando aumenta la viscoelasticidad del adhesivo mientras está presente la misma concentración de restos derivados de ISOMA (R2.2 frente a R2.1). Este tipo de comportamiento se debe a las contribuciones interfaciales de los enlaces supramoleculares entre las cadenas moleculares, concretamente a aquellas interacciones dentro de las paredes de la cavidad.

Finalmente, se observa una fuerte disminución de la tensión nominal en el valor máximo de deformación para los PSA R2.1 y R2.2, lo que indica una rotura total de las fibrillas adhesivas y, por lo tanto, una rápida liberación de energía. Sin embargo, en el PSA R2.3 la tensión disminuye progresivamente de 700% a 800% de deformación, cayendo hasta 0,35 MPa y alcanzando posteriormente un valor de deformación mayor sin dejar ningún residuo de adhesivo apreciable en la sonda. En este caso no se produce una rotura total de las fibrillas, sino que las residuales continúan estirándose.

Estos resultados están de acuerdo con las propiedades reológicas comentadas antes en el presente documento. La promoción de la formación de enlaces de hidrógeno mejora las propiedades tanto de almacenamiento como de disipación de energía (mejora de G' y G'' y η^*), también reflejado en las formas de hombros más altas y más largas de las curvas de pegajosidad de sonda.

Propiedades de enlaces de hidrógeno

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (VT-FTIR) es una técnica útil para investigar la formación y desunión de enlaces de hidrógeno en una red de polímeros físicos con temperaturas variables. La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (VT-FTIR) de temperatura variable se realiza en un espectrómetro Nicolet 6700 FTIR (modo de transmisión) usando una celda calefactora Specac. Para la preparación de la muestra, se secaron unas gotas de látex sobre una pastilla de KBr a temperatura ambiente.

Es importante mencionar la banda de estiramiento O-H de muy baja intensidad cercana a los 3500 cm^{-1} , aunque no se observa ningún desplazamiento notable hacia frecuencias altas a medida que aumenta la temperatura. Además, el número de onda de la banda de vibración de estiramiento C=O permanece constante a 1730 cm^{-1} , lo que significa que la mayoría de los grupos carbonilo no sufren asociación por enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, no se puede observar ningún desplazamiento. Sin embargo, la banda de absorción a 1082 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-O del alcohol secundario se desplaza a 1090 cm^{-1} , mostrando el aspecto de un hombro por encima de 120°C debido al refuerzo del enlace C-O después de la desunión del enlace de hidrógeno. Esta banda de absorción no se puede observar en los espectros de absorbancia de FTIR de composición R1.3 debido a la ausencia de grupos alcohol. Aunque se pueden encontrar ligeras diferencias entre los espectros de VT-FTIR, los restos derivados de isosorbida proporcionan esos alcoholes secundarios y, por lo tanto, contribuyen en mayor medida a la formación de enlaces de hidrógeno. En este punto, se podría plantear la hipótesis de que esos grupos hidroxilo interactúan principalmente con los grupos carbonilo, que no mostraron ningún desplazamiento notable debido al alto número libre de esta especie carbonilo.

Estudio de facilidad de retirada

Para el estudio de facilidad de retirada, las películas se sumergen en una solución alcalina a una temperatura de 23°C . El ensayo de despegado a 180° se lleva a cabo usando sustratos de vidrio; los resultados respectivos se ilustran en las Figs. 14A y 14B. Se fijan cintas adhesivas con una anchura de 25 mm sobre el sustrato, se presionan cuatro veces con un rodillo recubierto de caucho de 2 kg y luego se sumergen en un medio alcalino acuoso usando una solución de hidróxido de amonio con un pH de 10 mediante un procedimiento de remojo estático. La fuerza necesaria para separar la cinta adhesiva del sustrato con una velocidad de avance de 5 mm/s se mide en diferentes tiempos de remojo. Para todos los ensayos, a continuación se dan los valores medios para despegar 6 cm de las probetas de cinta de cuatro mediciones repetidas antes y después de sumergirlas en agua. En las Figs. 14A y 14B se presentan los valores de despegado a 180° después de sumergirlas en agua durante 10 min y 20 min.

Los PSA contienen una gran cantidad de grupos ácido carboxílico (tanto ASR R1 como R2 contienen grupos ácidos) que permiten su reacción con iones NH_4^+ en solución alcalina y forman la sal correspondiente. Como resultado de esta reacción, la adherencia de la cinta al sustrato se debilita y, por lo tanto, la cinta adhesiva se puede desprender fácilmente (en la Fig. 17 se ilustra un esquema de la retirada de una cinta adhesiva y la ionización de los grupos ácido carboxílico libres durante el procedimiento). Todos los PSA muestran una tendencia similar, consiguiendo una separación completa antes de los 20 min de remojo sin dejar ningún residuo de adhesivo en la superficie del vidrio.

Sorprendentemente, el PSA R2.3 tiene un valor de resistencia al despegado mayor que los otros PSA a los 10 minutos de remojo. Esto se puede atribuir a la mayor cantidad de ISOMA mono en la formulación, que proporciona una interacción más fuerte con el vidrio y, por lo tanto, refuerza la fuerza adhesiva.

Adherencia en alta humedad

- 5 Con el fin de determinar la influencia de la humedad en el rendimiento final del PSA, se adhieren cintas adhesivas a paneles de vidrio y se ponen en una cámara de humedad a 25°C con 100% de humedad relativa durante 24 h. Posteriormente se mide la resistencia al despegado. El tratamiento de humedad no influye en la adhesividad y, además, no se observa ningún blanqueamiento de la cinta PSA. Por lo tanto, los adhesivos de la invención son resistentes a la humedad; es decir, no influyen en la adhesividad los entornos con alta humedad.

10 Resumen

En esta solicitud se presenta un enfoque novedoso para obtener PSA retirables a base de agua y, por lo tanto, una posibilidad de enfrentar el problema principal de eliminar etiquetas, recubrimientos, cintas, etc. sin dejar ningún residuo y respaldado por los ejemplos descritos anteriormente.

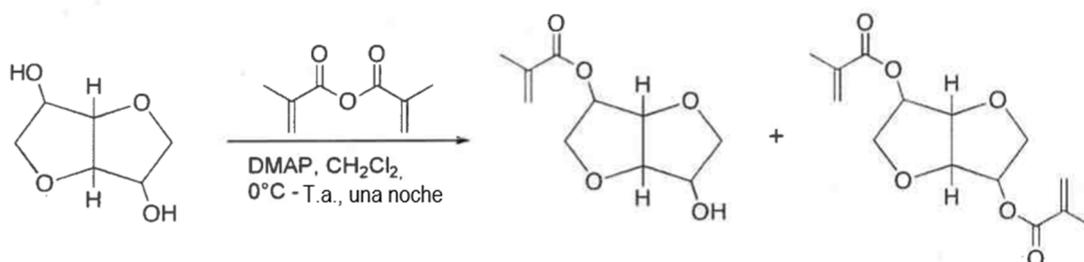
- 15 Se presentan resinas solubles en álcali (ASR) de origen biológico y su uso como una semilla, un estabilizante y un emulsionante en la polimerización en emulsión con el objetivo de obtener PSA de alto rendimiento y fácilmente retirables. La influencia de la naturaleza de la ASR se evalúa y compara en términos de microestructura del polímero y propiedades adhesivas. El uso de la mezcla ISOMA en la composición de ASR proporciona dobles enlaces colgantes a la estructura y, por lo tanto, permite el injerto de la ASR en el copolímero producido en la segunda etapa (b) del método de la invención. Esto da como resultado un efecto notable en la distribución de masa molecular del polímero final (es decir, la distribución de la masa molecular de la fracción soluble en THF). Además, las interacciones supramoleculares asociadas con los restos derivados de isosorbida mejoran las propiedades mecánicas de los PSA, que aumentan a medida que lo hace la densidad de los enlaces de hidrógeno. Este comportamiento adhesivo es comprendido y respaldado por la evaluación reológica de los PSA y por estudios de VT-FTIR, que permiten vincular la formación de enlaces de hidrógeno con el comportamiento viscoelástico.

- 25 Además, la capacidad de injerto de la ASR que comprende la mezcla ISOMA junto con la existencia de una reticulación física (debido a interacciones supramoleculares) proporciona una buena relación entre adherencia y cohesión, es decir, un buen equilibrio de la viscoelasticidad de la red polimérica. Finalmente, los estudios de facilidad de retirada en solución alcalina de las cintas de PSA muestran el desprendimiento completo en menos de 20 min en una solución acuosa con un pH de 10.

- 30 Por consiguiente, se obtienen formulaciones adhesivas de alto rendimiento listas para ser implementadas industrialmente en bienes de consumo y adecuadas para su posterior procedimiento de reciclaje.

Síntesis de materiales de partida de la invención seleccionados, especialmente monómero/resto (ii)

- 35 La síntesis, según una realización preferida de la presente invención, de una mezcla que comprende un monómero monofuncional y un monómero difuncional derivado de isosorbida que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado (doble enlace carbono-carbono) se ilustra mediante el siguiente esquema:



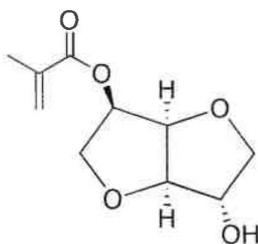
Esta mezcla se sintetiza por esterificación usando 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como un catalizador en diclorometano (DCM o CH₂Cl₂) en atmósfera de nitrógeno.

- 40 La reacción se lleva a cabo en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador magnético y embudo de adición. La isosorbida y el anhídrido metacrílico se emplean en una relación estequiométrica (isosorbida/anhídrido metacrílico) entre 1,8/1 y 1,3/1. Entre 1% y 4%, preferiblemente entre 1,5% y 2,5%, dependiendo de la relación estequiométrica, de isosorbida y 4-dimetilaminopiridina se disuelven parcialmente en 250 ml de diclorometano agitando a temperatura ambiente durante 10 a 40 min (preferiblemente durante 20 a 30 min) a una velocidad de 500 rpm. Luego se enfría la solución de reacción a 0°C y se añade anhídrido metacrílico gota a gota durante un tiempo entre 30 y 90 min (preferiblemente entre 50 y 70 min). A continuación se agita la solución de reacción durante la noche. La solución amarillenta resultante se inactiva con solución de NaHCO₃ (1 M, 100 ml) y luego se extrae con solución

de NaHCO₃ (1 M, 2 x 50 ml), agua destilada (3 x 50 ml) y se lava con solución concentrada de NaCl (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre MgSO₄, se filtran y se evaporan a presión reducida dando un aceite amarillento (rendimiento: 56%), que es la mezcla tanto de isosorbida monometacrílica como isosorbida dimetacrílica (mezcla ISOMA) en una relación molar de isosorbida monometacrílica:isosorbida dimetacrílica de entre 9:1 y 7:3, más preferiblemente de 8:2.

Si se desea, la mezcla se puede separar por cromatografía en columna (SiO₂) usando, p. ej., una mezcla de hexano y acetato de etilo (6:4) como eluyente para obtener la isosorbida monometacrílica y la isosorbida dimetacrílica como fracciones individuales. La purificación permite separar primero la isosorbida dimetacrílica y después la isosorbida monometacrílica (ISOMA mono), que es un aceite incoloro y se obtiene con un rendimiento final de 35%.

- 10 Las estructuras se confirman por los correspondientes RMN ¹H de la mezcla, de la isosorbida dimetacrílica y de la isosorbida monometacrílica, en donde la isosorbida monometacrílica se sintetiza principalmente como el isómero *endo*; sin estar ligados a ninguna teoría, probablemente debido al uso de 4-dimetilaminopiridina como catalizador que promueve la electrofilicidad del grupo carbonilo del anhídrido y por lo tanto la esterificación del alcohol *endo*. El isómero *endo* de la isosorbida monometacrílica está representado por la siguiente fórmula:



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

Consecuentemente se sintetiza el IBOMA anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición polimérica preferiblemente de base acuosa, especialmente en forma de una dispersión para usar como o en un adhesivo,

en donde el método comprende un procedimiento de polimerización en emulsión de dos etapas,

5 en donde:

(a) en una primera etapa (a), se realiza una copolimerización de monómeros (i), (ii) y (iii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión por radicales, en donde

10 (i) el monómero (i) comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(i)}$ en el intervalo de -100°C a -10°C , especialmente de -60°C a -20°C , determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014,

(ii) el monómero (ii) comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado, preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (met)acrílico, especialmente en donde el al menos un monómero bicíclico mono o difuncional se deriva de isosorbida o de (iso)borneol,

15 (iii) el monómero (iii) comprende al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, especialmente al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente al menos un ácido mono o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado que tiene preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono;

20 para producir un primer copolímero (A) que comprende restos (i), (ii) y (iii), cada uno como se define antes en el presente documento y contiene grupos carboxílicos libres $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$, seguido de una conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato $-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$,

en donde, en la primera etapa (a), los monómeros (restos) (i), (ii) y (iii) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (30-93) / (2-25) / (5-45),

25 en donde la primera etapa (a) se realiza hasta que se ha alcanzado una masa molecular media en peso del primer copolímero (A) en el intervalo de 2.000 a 50.000 Dalton, en donde la masa molecular media en peso se determina por cromatografía de exclusión por tamaños según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano,

30 en donde la primera etapa (a) se realiza para producir así un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato en el intervalo de 75 a 140 mg de KOH/g, determinado por valoración según la norma ASTM D664;

posteriormente

35 (b) en una segunda etapa (b), se realiza una copolimerización de monómeros (i) y (ii) por polimerización en emulsión, preferiblemente por polimerización en emulsión de radicales, en presencia del primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato obtenido de la etapa (a),

en donde los monómeros (i) y (ii) corresponden a las definiciones anteriores, sin embargo, con la condición de que los monómeros (i) y (ii) usados en la segunda etapa (b) pueden ser iguales o diferentes a los usados en la primera etapa (a),

40 para producir un copolímero de injerto (B) que comprende una estructura copolimérica de restos (i) y (ii) obtenida de la copolimerización de la segunda etapa (b) y que está unida covalentemente con el primer copolímero (A) mediante injerto.

2. El método según la reivindicación 1,

en donde el primer copolímero (A) es un copolímero aleatorio; y/o en donde los restos (i), (ii) y (iii) en el primer copolímero (A) están presentes y/o unidos en distribución aleatoria; y/o

45 en donde el copolímero de injerto (B) es un copolímero de injerto aleatorio; y/o en donde en el copolímero de injerto (B) los restos (i), (ii) y (iii) están presentes y/o unidos en distribución aleatoria; y/o en donde en el copolímero de injerto (B), los restos (i) y (ii) y el primer copolímero (A) están presentes y/o unidos en distribución aleatoria.

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

50 en donde, en la primera etapa (a), los monómeros (i), (ii) y (iii) se usan en un relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (40-91) / (3-20) / (6-40), preferiblemente (48-88) / (4-17) / (8-35), más preferiblemente (55-85) / (5-15) / (10-30), incluso

más preferiblemente (60-80) / (5-15) / (10-20); y/o

5 en donde, la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se alcanza una masa molecular media en peso del primer copolímero (A) en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da; y/o en donde se obtiene un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da de la primera etapa (a); y/o en donde la primera etapa (a) se realiza para producir así un primer copolímero (A) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, en el intervalo de 5.000 a 25.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 7.500 a 20.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 8.000 a 15.000 Da; 10 especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso, se determina por cromatografía de exclusión por tamaños, particularmente cromatografía de permeabilidad en geles, preferiblemente con detección del índice de refracción, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano; y/o

15 en donde la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo para así producir un primer copolímero (A) que tiene un índice de acidez, especialmente determinado antes de la conversión de los grupos carboxílicos libres en grupos carboxilato, en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 85 a 100 mg de KOH/g, especialmente determinado por valoración, particularmente valoración potenciométrica, preferiblemente según la norma ASTM D664.

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

20 en donde la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un diámetro de partícula en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm, especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017; y/o en donde la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 40 nm a 200 nm, especialmente en el intervalo de 50 nm a 180 nm, preferiblemente en el 25 intervalo de 60 nm a 170 nm, más preferiblemente en el intervalo de 70 nm a 160 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 80 nm a 140 nm, especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017; y/o

30 en donde la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso; y/o en donde la primera etapa (a) se realiza/lleva a cabo para producir así un primer copolímero (A) que tiene un contenido de sólidos, basado en el peso total del primer copolímero (A) que resulta de la etapa (a), en el intervalo de 1 a 50% en peso, especialmente en el intervalo de 5 a 40% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 a 30% en peso.

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

en donde en la segunda etapa (b), los restos (i) y (ii), por un lado, y el primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato, por el otro lado, se usan en una relación en peso de (A) / [(i)+(ii)] de (1-50) / (50-99), especialmente (2-40) / (60-98), preferiblemente (5-30) / (70-95), más preferiblemente (10-25) / (75-90); y/o

40 en donde, en la segunda etapa (b), los restos (monómeros) (i) y (ii), así como el primer copolímero (A) que contiene grupos carboxilato, se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (A) de (35-90) / (2-28) / (8-37), especialmente (40-87) / (3-25) / (10-35), preferiblemente (44-84) / (4-23) / (12-33), más preferiblemente (50-80) / (5-20) / (15-30).

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

45 en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, del copolímero de injerto (B) en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da; y/o en donde se obtiene un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da, de la segunda etapa (b); y/o en donde la segunda etapa (b) se realiza para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el 50 intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da; y/o

55 en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, del copolímero de injerto (B) de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos

45.000 Da, incluso más preferiblemente de al menos 50.000 Da; y/o en donde se obtiene un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos 45.000 Da, incluso más preferiblemente de al menos 50.000 Da, de la segunda etapa (b); y/o en donde la segunda etapa (b) se realiza para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, de al menos 30.000 Da, especialmente de al menos 35.000 Da, preferiblemente de al menos 40.000 Da, más preferiblemente de al menos 45.000 Da, incluso más preferiblemente de al menos 50.000 Da; y/o

en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, del copolímero de injerto (B) de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da, preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da; y/o en donde se obtiene un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da, preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da, de la segunda etapa (b); y/o en donde la segunda etapa (b) se realiza para producir así un copolímero de injerto (B) con una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso, de como máximo 1.000.000 Da, especialmente de como máximo 750.000 Da, preferiblemente de como máximo 500.000 Da, más preferiblemente de como máximo 250.000 Da, incluso más preferiblemente de como máximo 200.000 Da;

especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso, se determina por cromatografía de exclusión por tamaños, en particular cromatografía de permeabilidad en geles, preferiblemente con detección del índice de refracción, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, particularmente con poliestireno como patrón, especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.

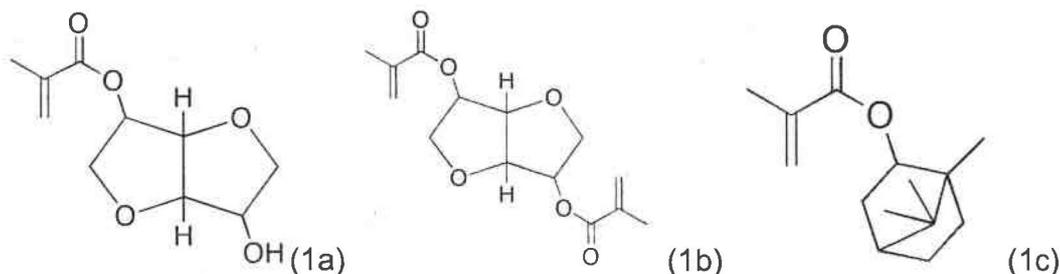
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un diámetro de partícula en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017; y/o en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo para producir así un copolímero de injerto (B) que tiene un diámetro de partícula en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017; y/o

en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo hasta que se ha alcanzado un contenido de sólidos, basado en el peso total del copolímero de injerto (B) que resulta de la etapa (b), en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso; y/o en donde la segunda etapa (b) se realiza/lleva a cabo para producir así un copolímero de injerto (B) que tiene un contenido de sólidos, basado en el peso total del copolímero de injerto (B) que resulta de la etapa (b), en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso.

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

en donde el monómero (i) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales de fórmulas (1a), (1b) y (1c), así como combinaciones de los mismos:



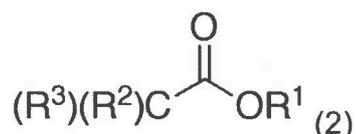
especialmente en donde el resto (ii) comprende al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) y/o con la condición de que, como monómero (ii), se usa al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) sólo en una de las etapas (a) y (b), preferiblemente sólo en la primera etapa (a); preferiblemente en donde se deben cumplir

ambas condiciones antes mencionadas; especialmente, en donde el al menos un monómero bicíclico difuncional de fórmula (1b) se usa en combinación con y/o se combina con al menos otro monómero (ii) que es diferente del mismo, preferiblemente en donde el al menos otro monómero (ii) que es diferente del mismo es al menos un monómero bicíclico monofuncional de fórmula (1a) y/o (1c).

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

en donde el monómero (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona de ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbonos y combinaciones de los mismos; y/o

10 en donde el monómero (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado corresponde a la siguiente fórmula general (2):



en donde en la fórmula general (2)

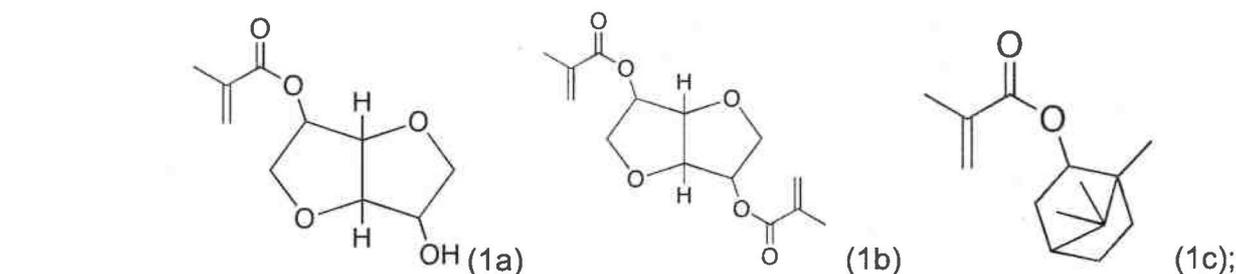
- 15 • R¹ representa hidrógeno o un resto orgánico), especialmente hidrógeno o un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa hidrógeno o un resto HO-C(O)-CH₂-CH₃-, más preferiblemente representa hidrógeno; y
- 20 • R² representa hidrógeno o un resto orgánico, especialmente hidrógeno o un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o un resto HO-C(O)-CH₂-, más preferiblemente representa hidrógeno o metilo, incluso más preferiblemente representa metilo; y
- R³ representa un resto orgánico, especialmente un resto hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico que puede comprender al menos un heteroátomo tal como oxígeno y/o nitrógeno y/o azufre y preferiblemente representa CH₂=, CH₃-CH= o HO-C(O)-CH=, más preferiblemente representa CH₂=; y/o

25 en donde el monómero (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y combinaciones de los mismos, especialmente seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-etilpropenónico, ácido 2-propilpropenónico, ácido 2-acriloxiacético, ácido 2-metacriloxiacético, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

30 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

en donde el monómero (i) y/o (i) el monómero etilénicamente insaturado, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea Tg(i) en el intervalo de -100°C a -10°C, especialmente de -60°C a -20°C) determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014, comprende o es acrilato de 2-octilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos, preferiblemente acrilato de 2-octilo; y/o

35 en donde el monómero (ii) y/o (ii) el monómero que comprende al menos un monómero bicíclico mono o difuncional que comprende al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales derivados de isosorbida o de (iso)borneol y los cuales comprenden al menos un sustituyente que comprende un enlace etilénicamente insaturado, preferiblemente al menos un sustituyente que comprende un resto (met)acrílico, y preferiblemente se selecciona de monómeros bicíclicos mono o difuncionales de fórmulas (1a), (1b) y (1c), así como combinaciones de los mismos:



y/o

5 en donde el monómero (iii) y/o (iii) el al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados, ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y combinaciones de los mismos, especialmente del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido 2-etilpropenónico, ácido 2-propilpropenónico, ácido 2-acriloxiacético, ácido 2-metacriloxiacético, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y combinaciones de los mismos.

11. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

10 en donde en al menos una de las etapas (a) y/o (b) la copolimerización se realiza en presencia de un monómero adicional (iv), especialmente en presencia de (iv) un monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014; y/o

15 en donde un monómero adicional (iv), especialmente (iv) un monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014, se copolimeriza con monómeros (i), (ii) y (iii) en la primera etapa (a) y/o con monómeros (i) y (ii) y el primer copolímero (A) en la segunda etapa (b); y/o

20 especialmente en donde el monómero (iv) y/o (iv) el monómero etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, esp. determinada por calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014, comprende o es metacrilato de bencilo, acrilato de bencilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de piperonilo, acrilato de piperonilo, 4-acetoxiestireno, 4-bromoestireno, 4-terc-butilestireno, 2-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-cloroestireno, 2,6-diclorostireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, 3,5-dimetilestireno, 4-metoxiestireno, 4-etoxiestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, estireno, terc-butil vinil éter, ciclohexil vinil éter, fenil vinil cetona, vinilbenzoato, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, especialmente metacrilato de metilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de piperonilo, estireno y combinaciones de los mismos; y/o

30 especialmente en donde, en el método global y/o en el procedimiento de polimerización de dos etapas global, los restos (i), (ii), (iii) y (iv) se usan en una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) / (iv) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12) / (0,1-10), especialmente (65-95) / (5-25) / (0,5-10) / (0,2-9), preferiblemente (71-92) / (8-22) / (0,75-7) / (0,5-7), más preferiblemente (75-89) / (10-20) / (1-5) / (1-5).

12. Una composición polimérica, particularmente una composición polimérica de base acuosa, que comprende el copolímero de injerto (B),

35 en donde la composición polimérica se puede obtener por el método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. La composición polimérica según la reivindicación 12,

40 en donde la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (i) que son diferentes entre sí y/o en donde la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos restos (ii) que son diferentes entre sí; y/o

en donde la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende al menos dos especies monoméricas diferentes (especies de resto) de al menos un resto (i), (ii) y/o (iii); y/o

45 en donde los restos (i), (ii) y (iii) corresponden a las definiciones dadas antes en el presente documento; y/o en donde la composición polimérica y/o el copolímero de injerto (B) comprende además un resto (iv) adicional como se define antes en el presente documento, especialmente (iv) un monómero (resto) etilénicamente insaturado adicional, cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea $T_g^{(iv)}$ en el intervalo de 30°C a 200°C, especialmente de 40°C a 150°C, determinada mediante calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014, como se define antes en el presente documento.

14. La composición polimérica según la reivindicación 12 o reivindicación 13,

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

copolímeros-(i) / (ii) / (iii) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii) y (iii), preferiblemente con una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) de (60-97) / (3-28) / (0,25-12); y/o

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

- copolímeros-(i)/(ii)/(iii)/(iv) y/o copolímeros que comprenden restos (i), (ii), (iii) y (iv) preferiblemente con una relación en peso de (i) / (ii) / (iii) / (iv) de (60-97)/(3-28)/(0,25-12)/(0,1-10); y/o
- 5 en donde la composición polimérica tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 20 a 75% en peso, especialmente en el intervalo de 25 a 70% en peso, preferiblemente en el intervalo de 35 a 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 60% en peso, preferiblemente según la norma ISO 124:2014; y/o
- en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica puede tener un índice de polidispersidad en el intervalo de 1,5 a 13, especialmente en el intervalo de 2,5 a 12, preferiblemente en el intervalo de 3 a 11, más preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 10, basado en la fracción del copolímero que es soluble en tetrahidrofurano, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019; y/o
- 10 en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica tiene una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -5 a -100°C, especialmente en el intervalo de -20 a -55°C, especialmente determinada por calorimetría diferencial de barrido, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 11357-2:2014; y/o
- 15 en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica tiene un diámetro de partícula que se ha alcanzado en el intervalo de 140 nm a 300 nm, especialmente en el intervalo de 150 nm a 280 nm, preferiblemente en el intervalo de 160 nm a 270 nm, más preferiblemente en el intervalo de 170 nm a 260 nm, incluso más preferiblemente en el intervalo de 180 nm a 250 nm; especialmente determinado por dispersión de luz, preferiblemente según la norma ISO 22412:2017; y/o
- 20 en donde el copolímero comprendido por la composición polimérica tiene una masa molecular media, especialmente una masa molecular media en peso en el intervalo de 30.000 a 1.000.000 Da, especialmente en el intervalo de 35.000 a 750.000 Da, preferiblemente en el intervalo de 40.000 a 500.000 Da, más preferiblemente en el intervalo de 45.000 a 250.000 Da, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50.000 a 200.000 Da; especialmente en donde la masa molecular media, especialmente la masa molecular media en peso, se determina por cromatografía de exclusión por tamaños, en particular cromatografía de permeabilidad en geles, preferiblemente con detección del índice de refracción, preferiblemente según la norma DIN EN ISO 16014-5:2019, en particular con poliestireno como patrón,
- 25 especialmente medido con una fracción soluble en tetrahidrofurano.
15. Uso de una composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, como o en un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión.
16. Un adhesivo, especialmente un adhesivo sensible a la presión,
- 30 en donde el adhesivo comprende una composición polimérica preferiblemente de base acuosa como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 y/o
- en donde el adhesivo se puede obtener usando una composición polimérica preferiblemente de base acuosa como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 y/o
- en donde el adhesivo comprende un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio, como se define en la reivindicación 18.
- 35 17. Uso de un adhesivo como se define en la reivindicación 16, para fijar y/o adherir etiquetas, embalajes, rótulos, ticket, marbete, adhesivos, letreros, placas o similares a objetos.
18. Un copolímero de injerto, especialmente un copolímero de injerto aleatorio, en donde el copolímero de injerto se puede obtener a partir de la composición polimérica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, preferiblemente mediante eliminación del vehículo líquido.
- 40 19. Uso de un copolímero aleatorio (A) que se puede obtener mediante la primera etapa (a) del método definido en las reivindicaciones 1 a 11 y en donde el copolímero aleatorio comprende, en distribución aleatoria, restos (i), (ii) y (iii) cada uno como se define antes en el presente documento y comprende grupos carboxilato libres -C(O)-O⁻, en un método de copolimerización y/o como una semilla y/o como un emulsionante y/o como un estabilizante en un método de copolimerización, especialmente en la segunda etapa (b) del método definido en las reivindicaciones 1 a 11.

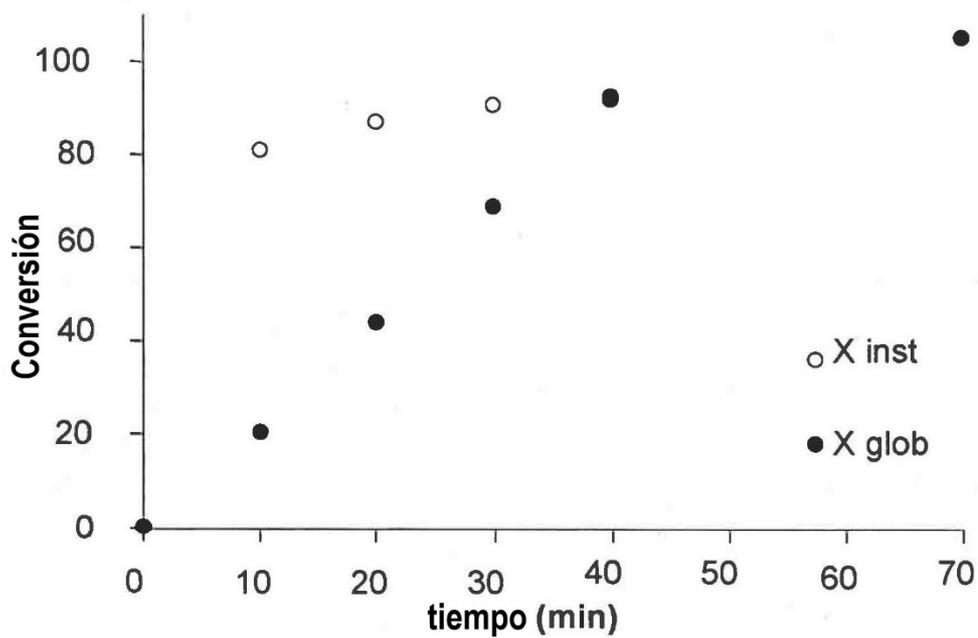


Fig. 1

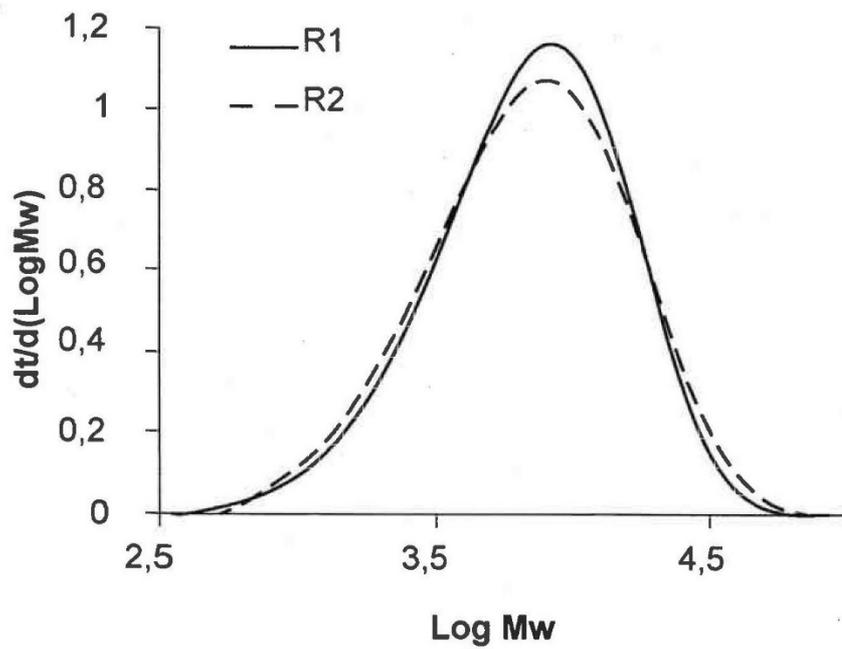


Fig. 2

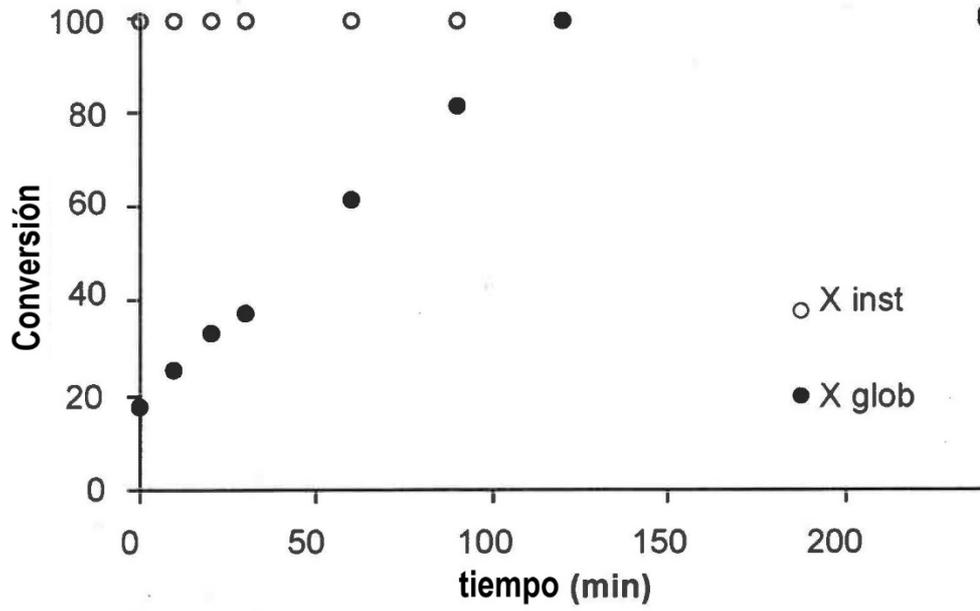


Fig. 3

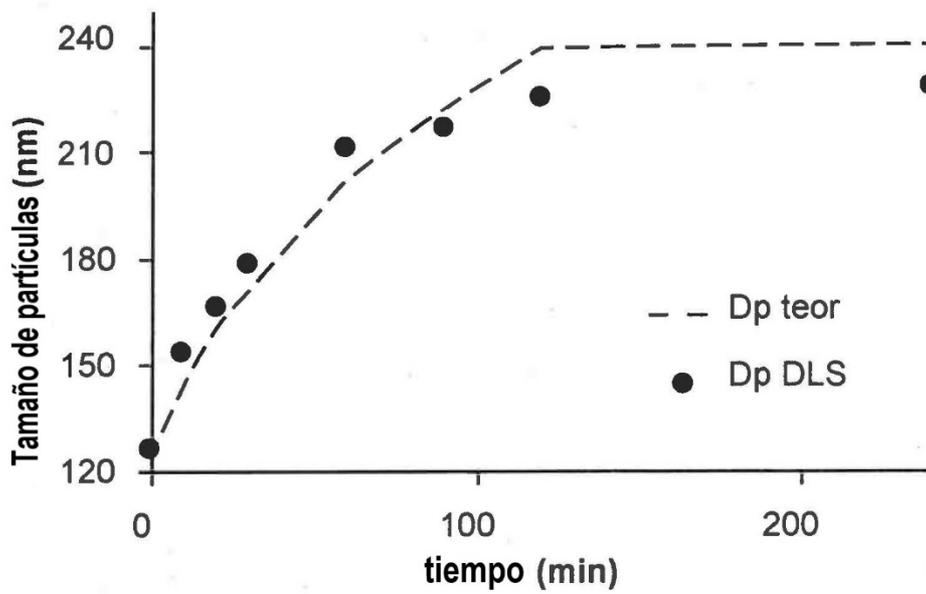


Fig. 4

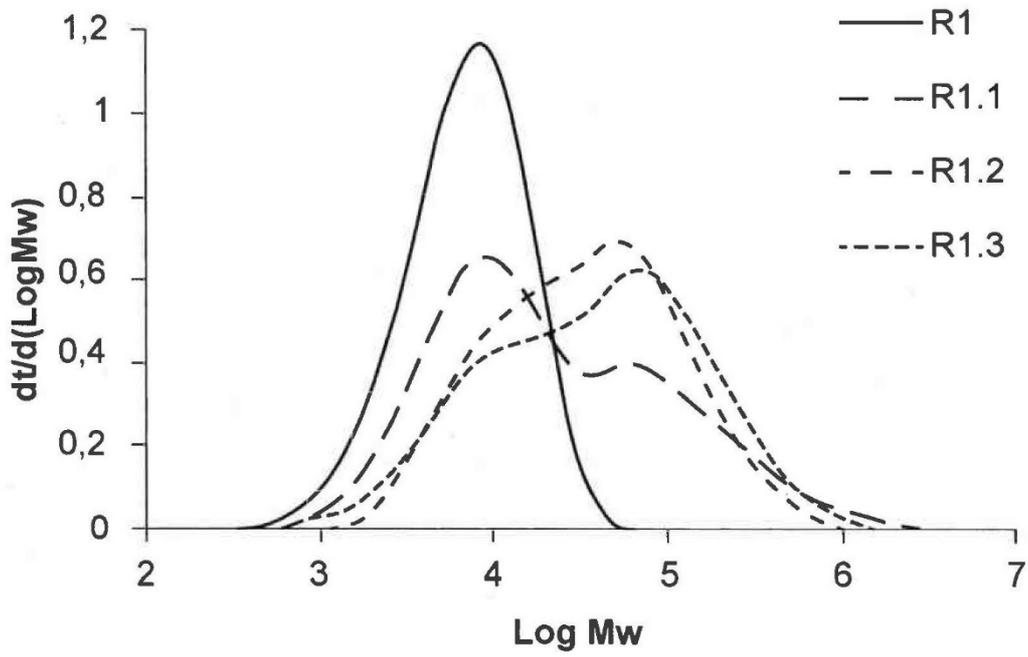


Fig. 5A

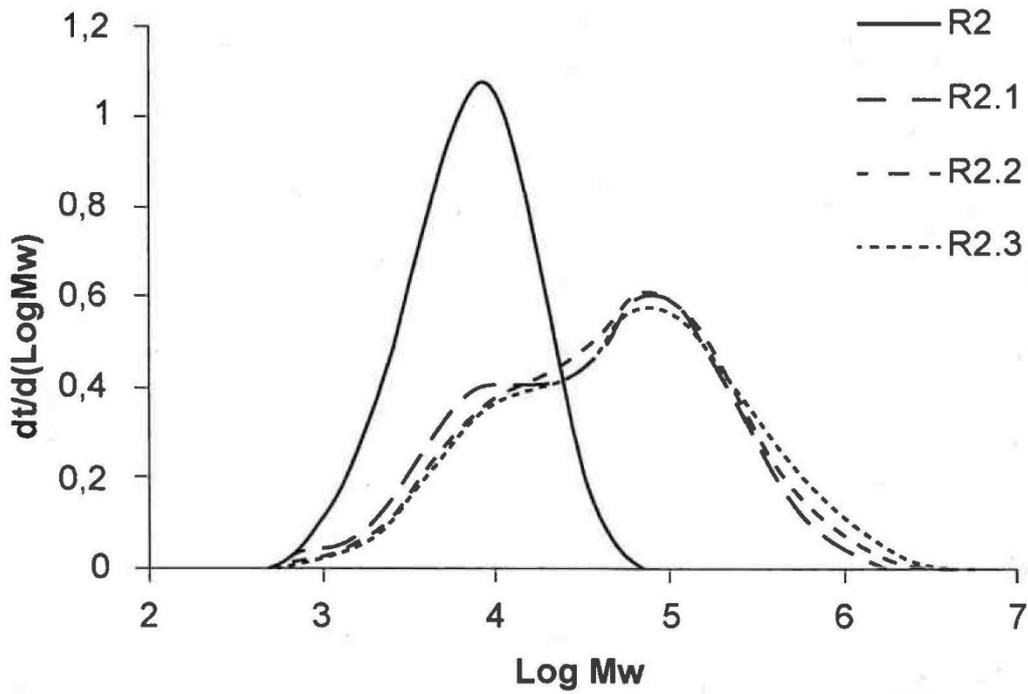


Fig. 5B

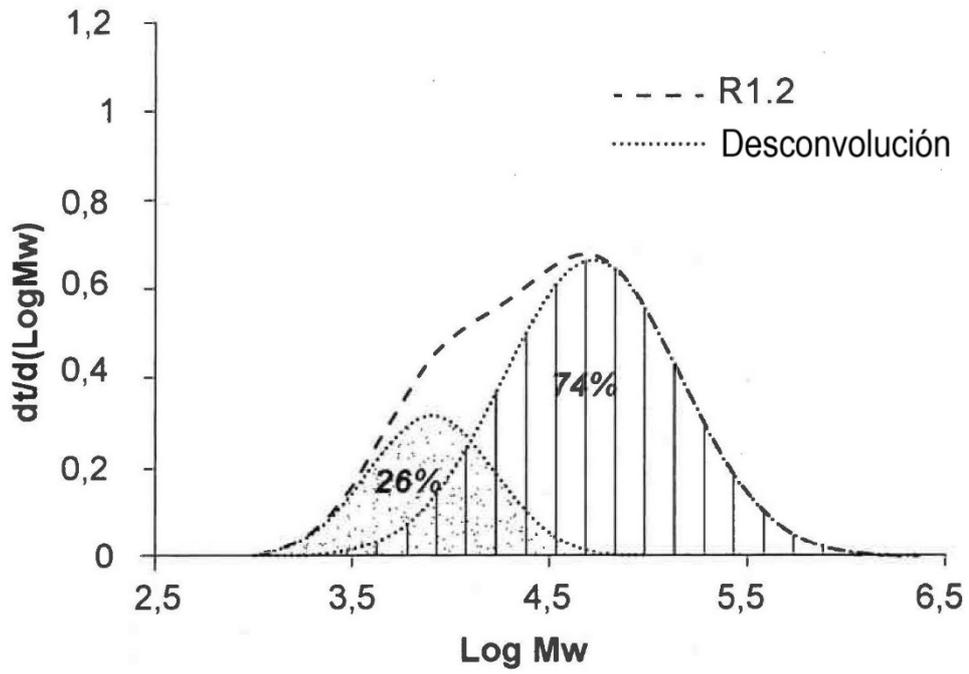


Fig. 5C

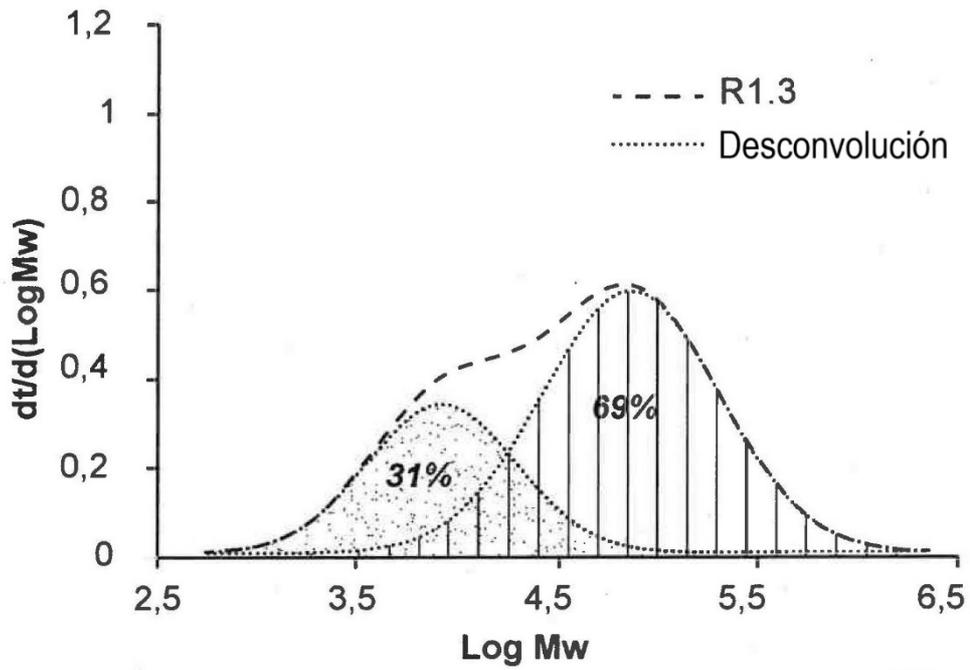


Fig. 5D

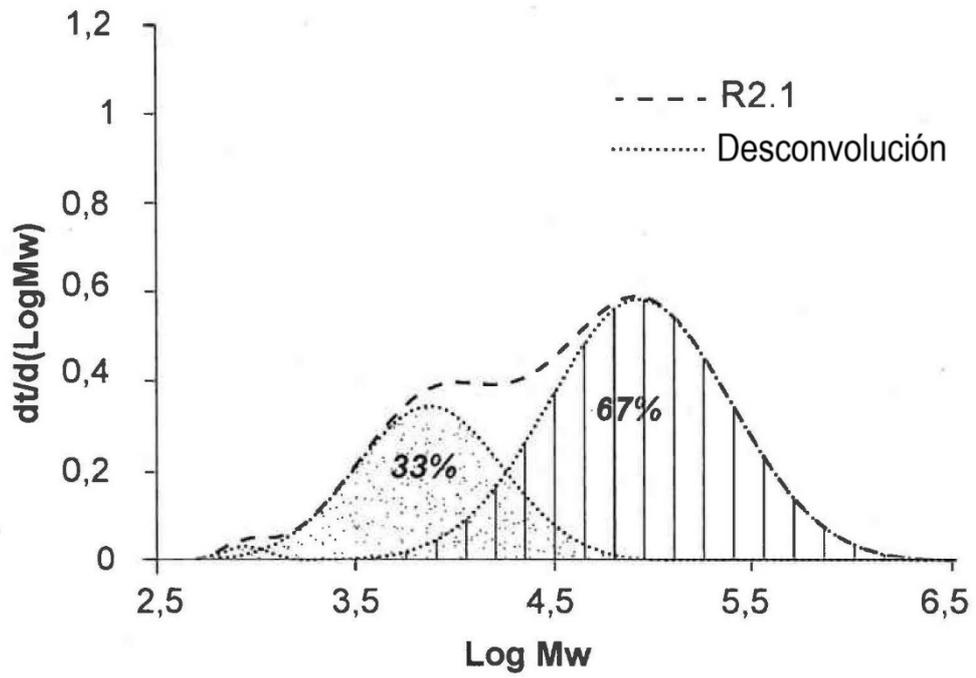


Fig. 5E

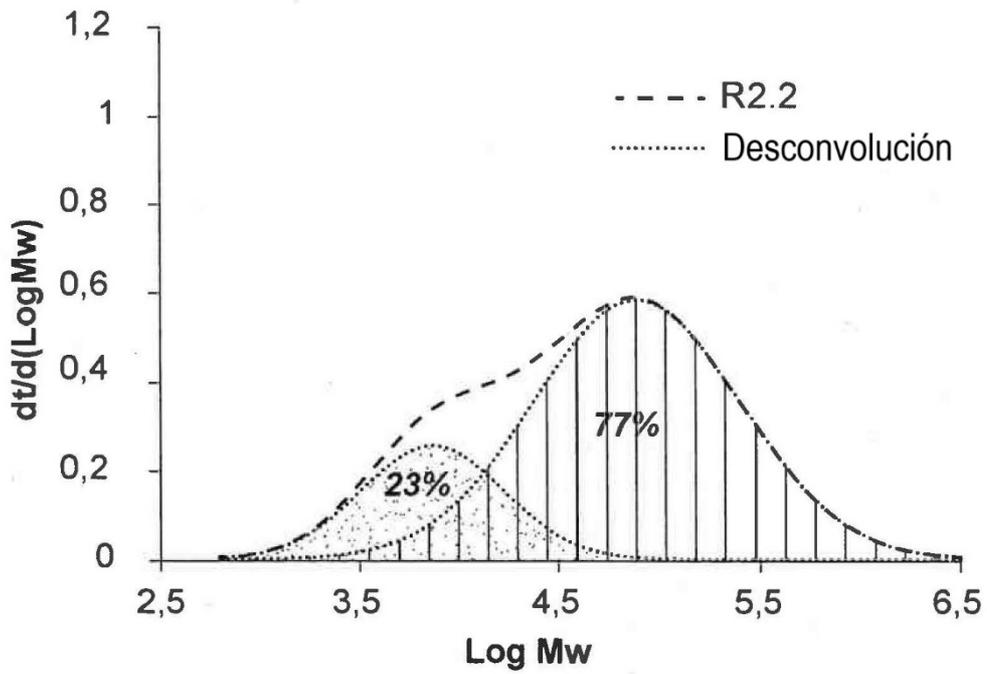


Fig. 5F

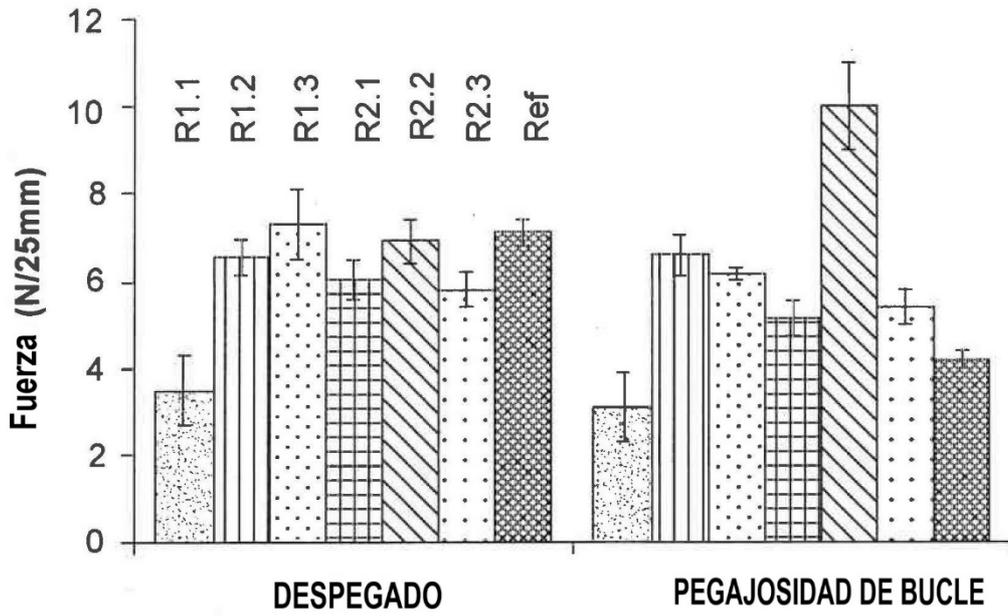


Fig. 6

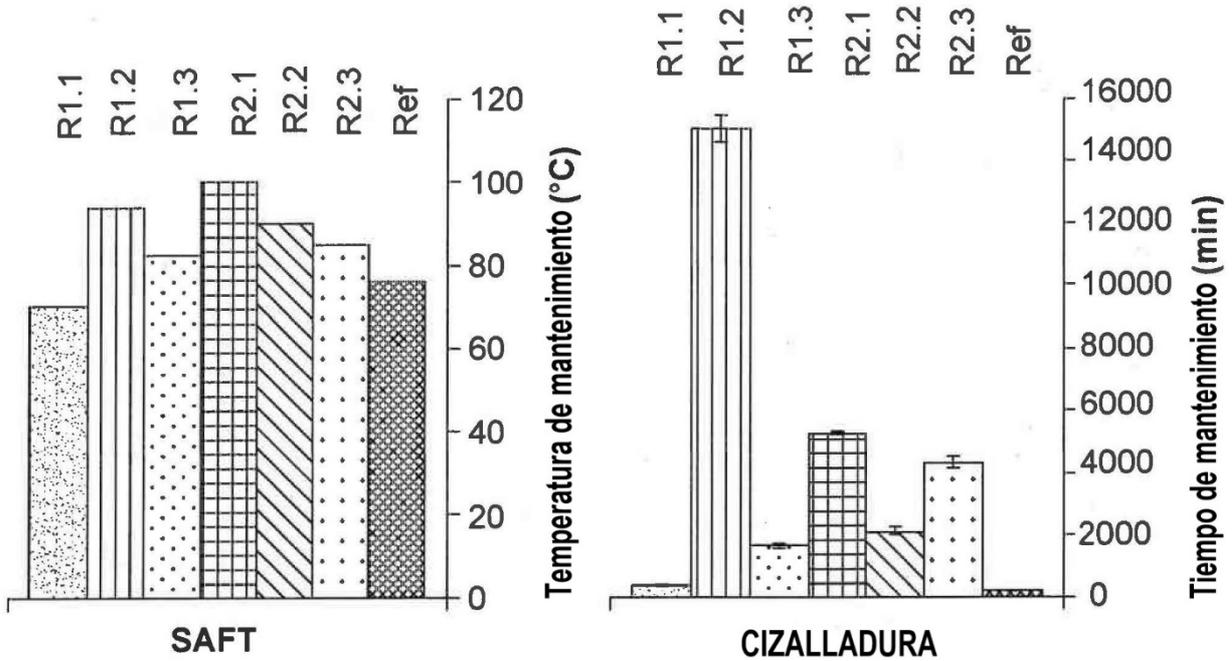


Fig. 7

Fig. 8

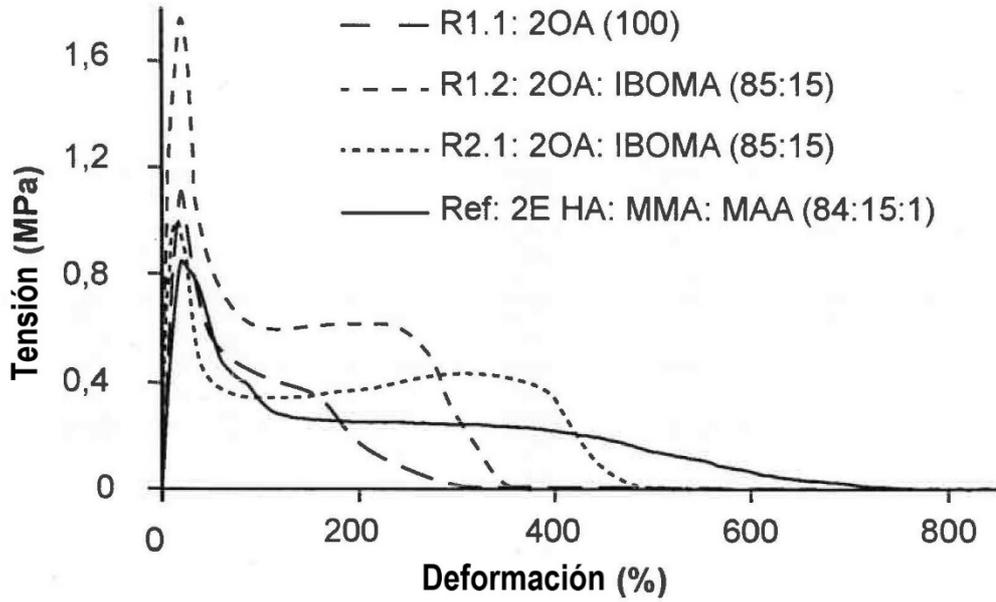


Fig. 9A

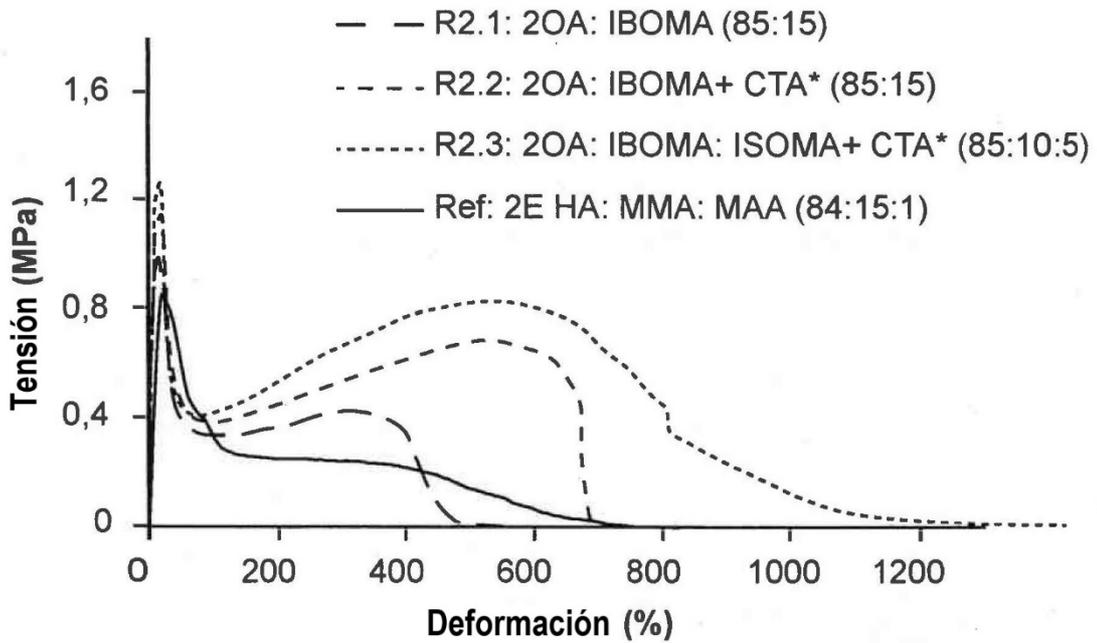


Fig. 9B

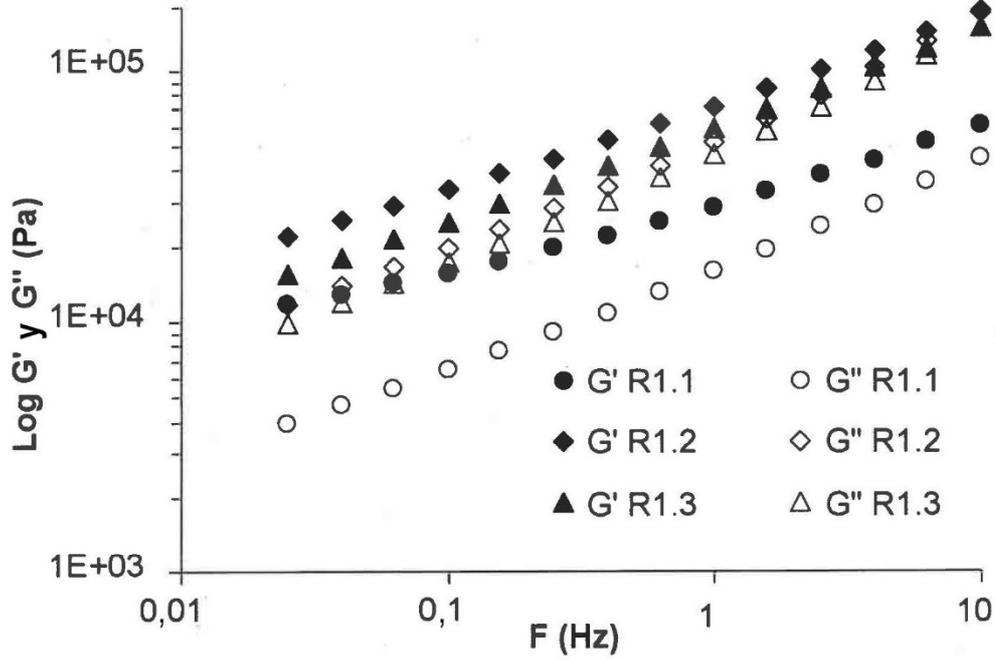


Fig. 10A

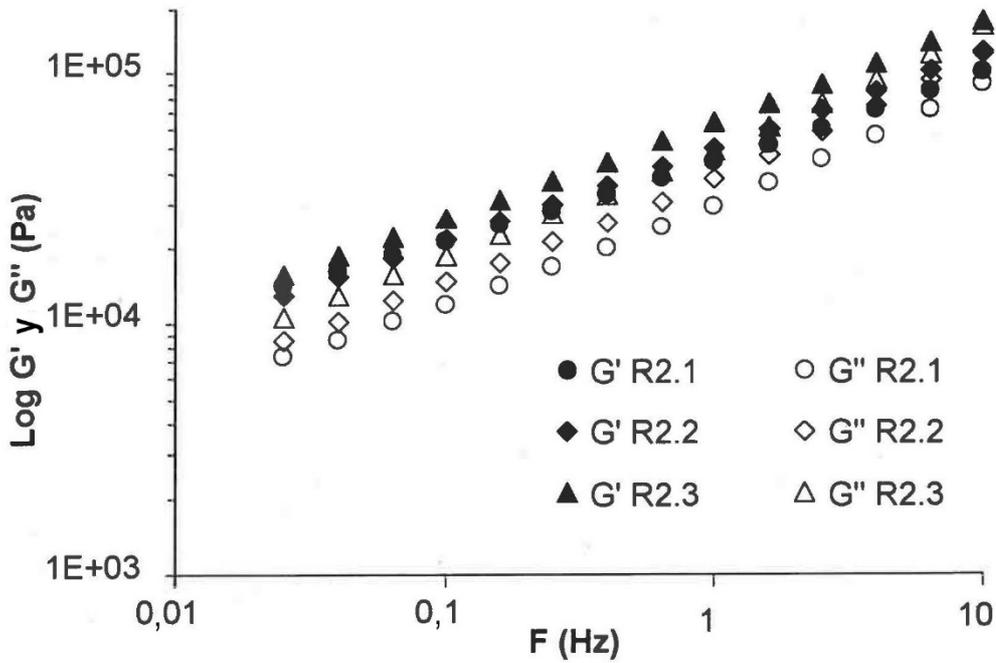


Fig. 10B

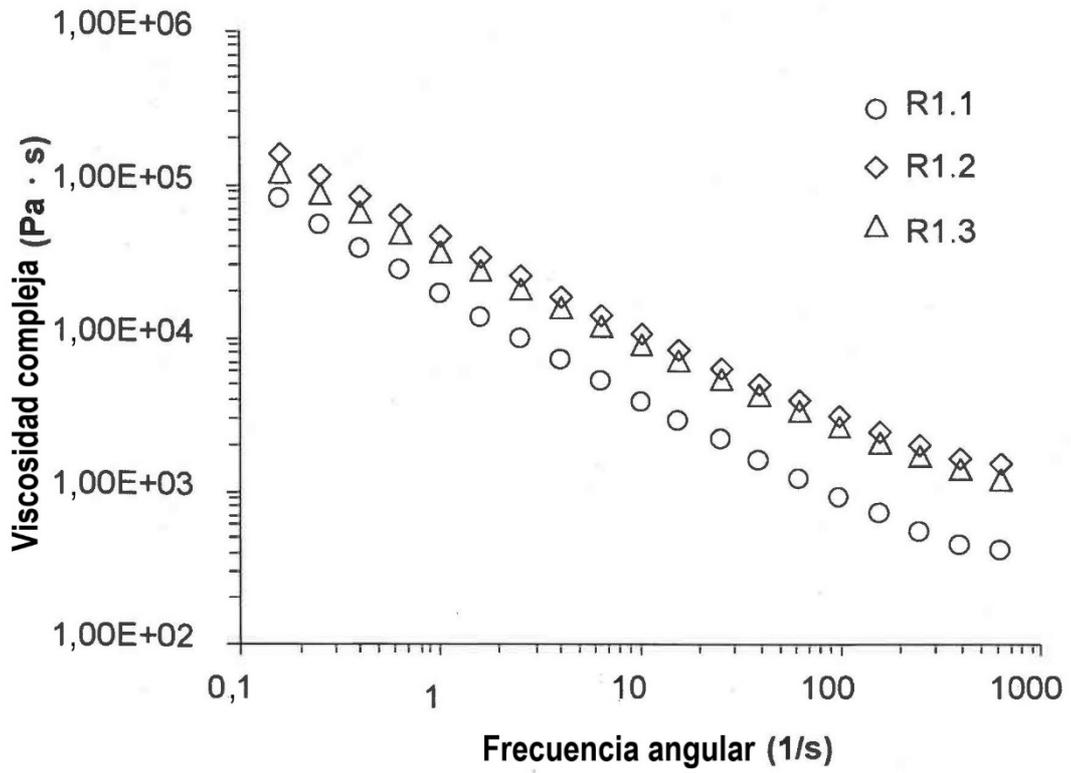


Fig. 11A

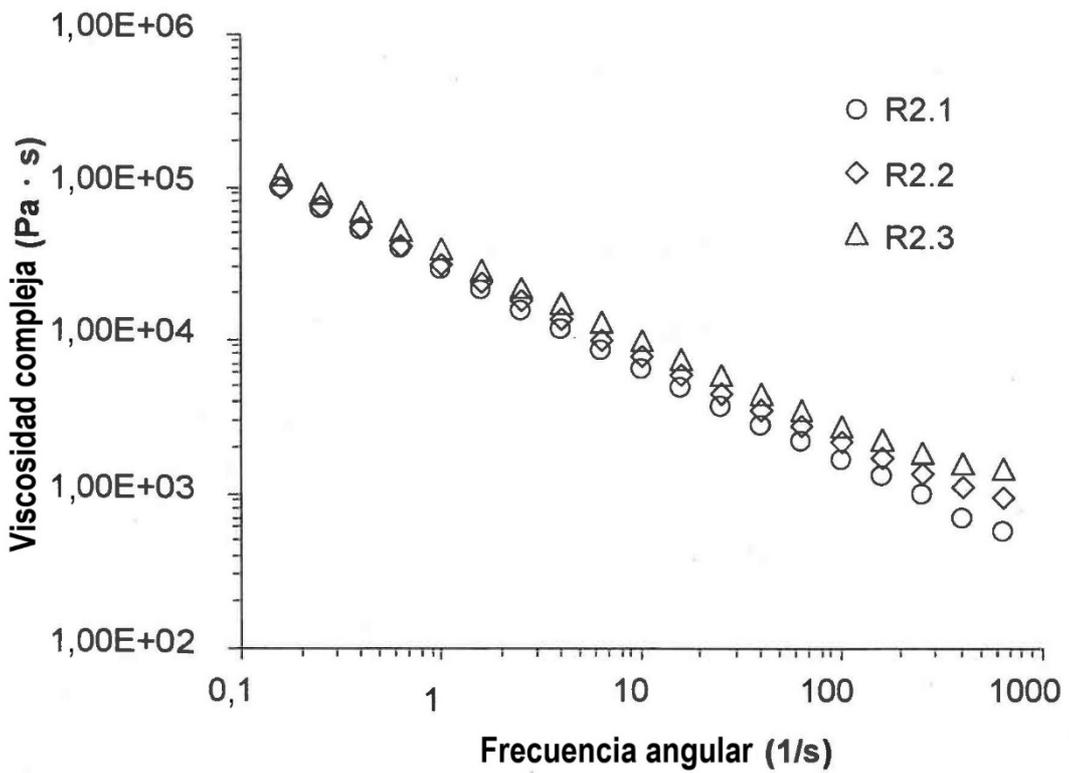


Fig. 11B

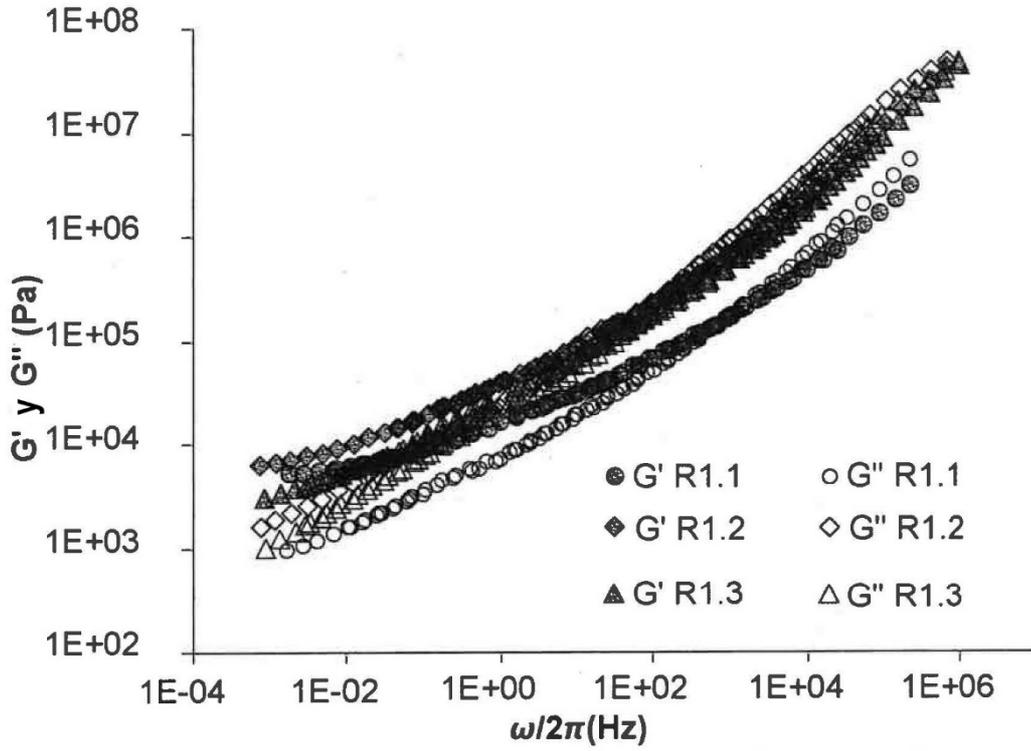


Fig. 12A

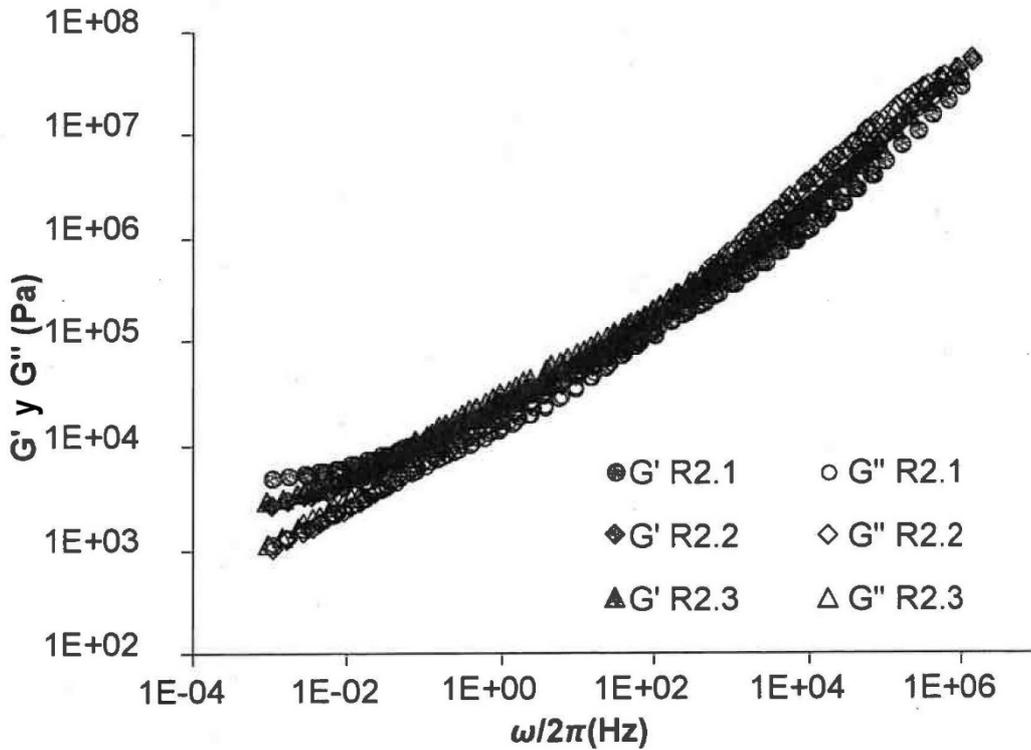


Fig. 12B

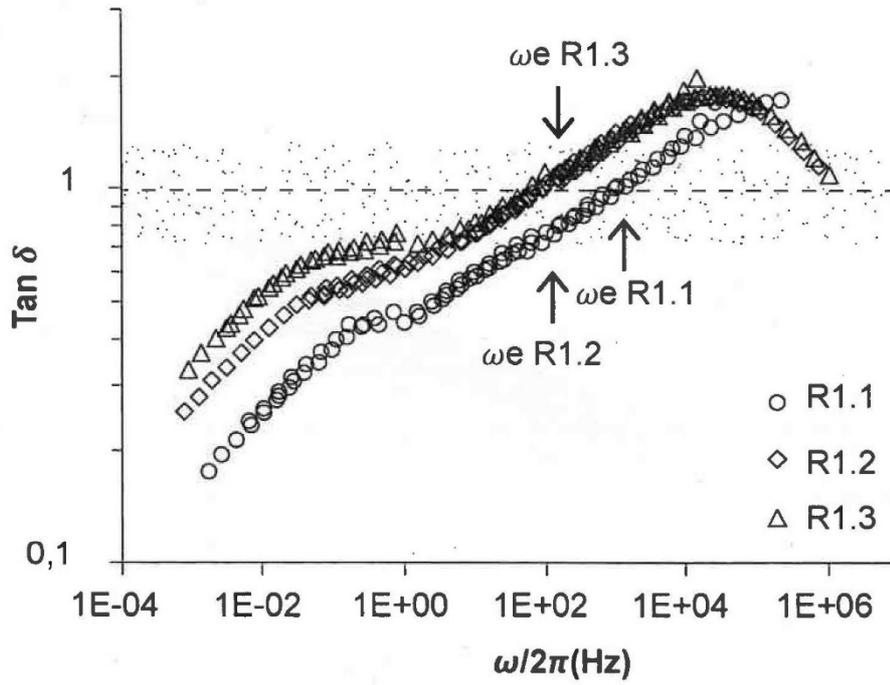


Fig. 13A

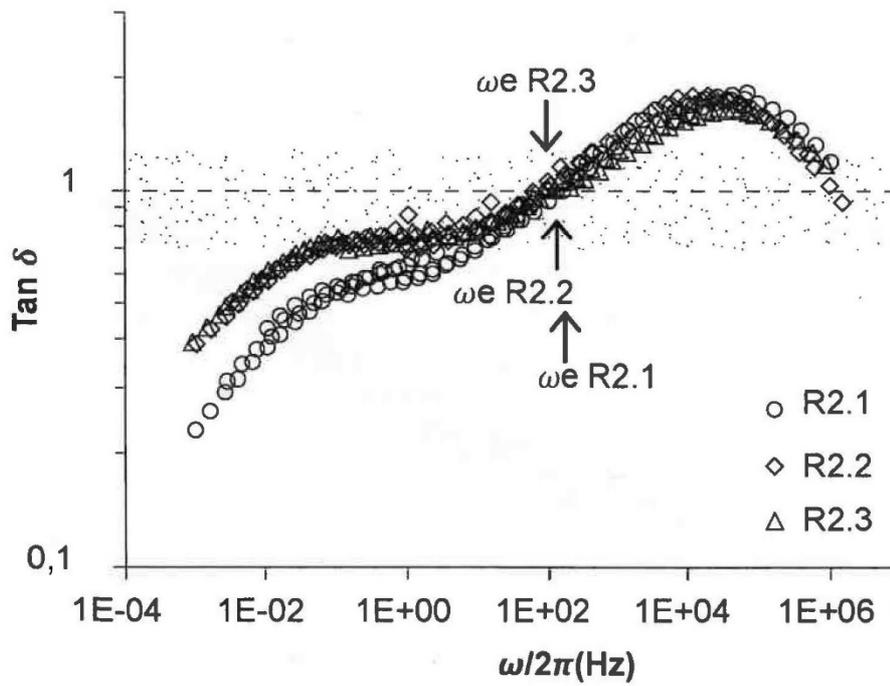


Fig. 13B

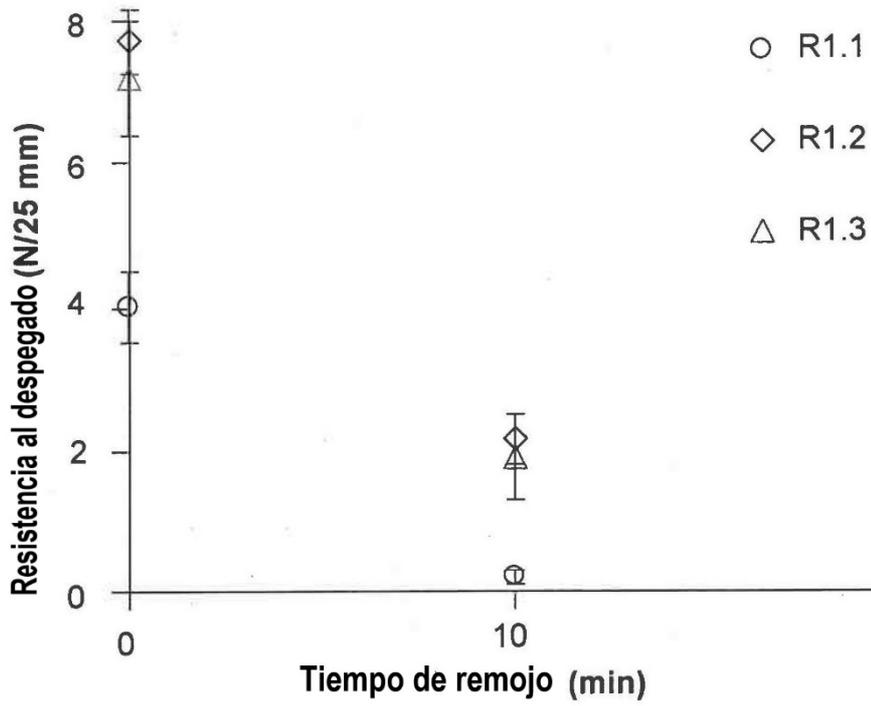


Fig. 14A

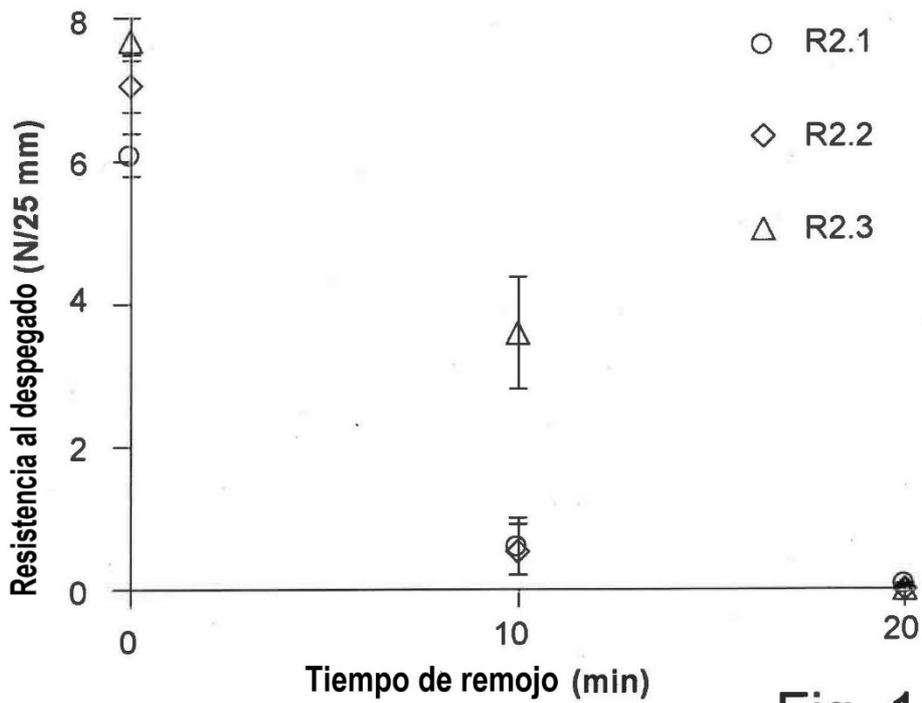


Fig. 14B

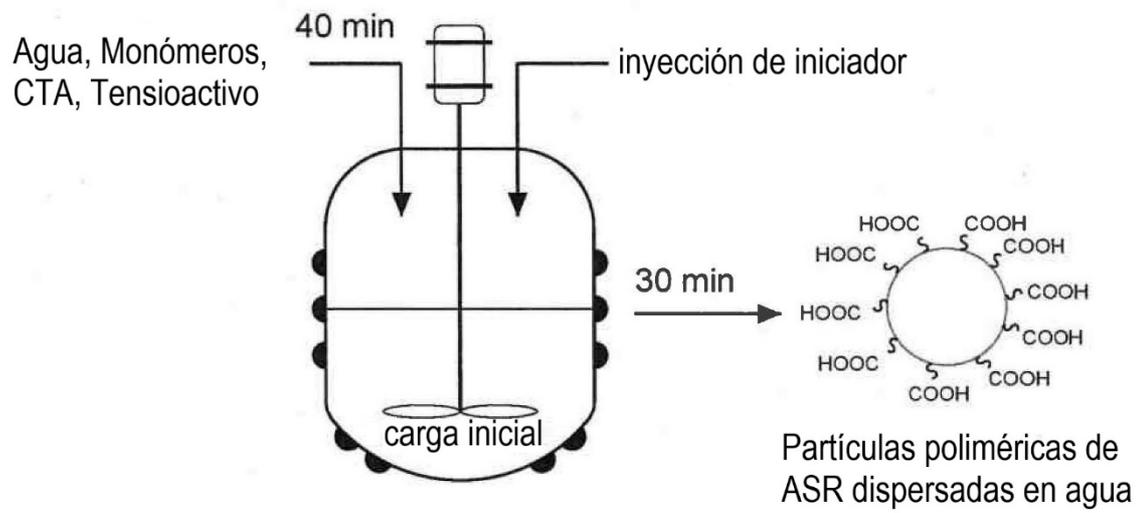


Fig. 15

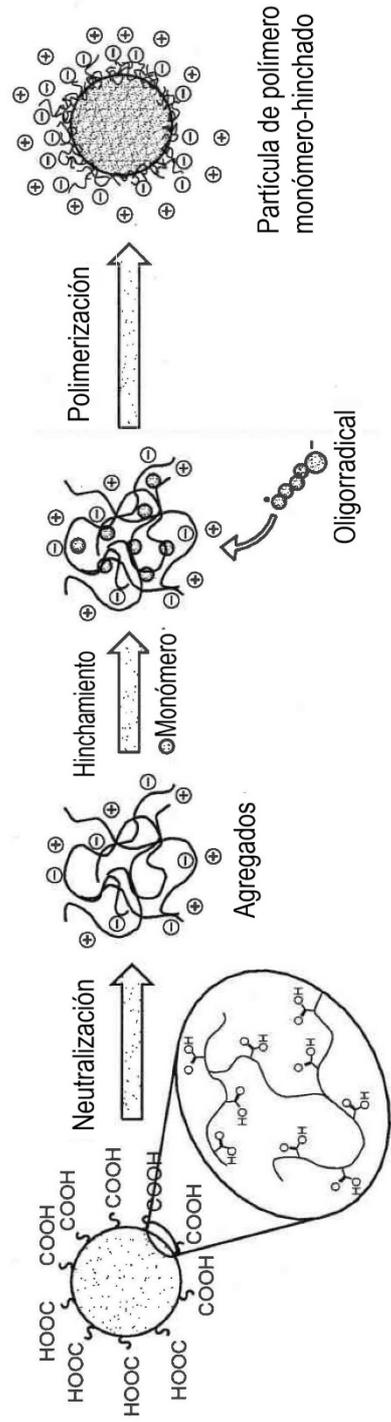


Fig. 16

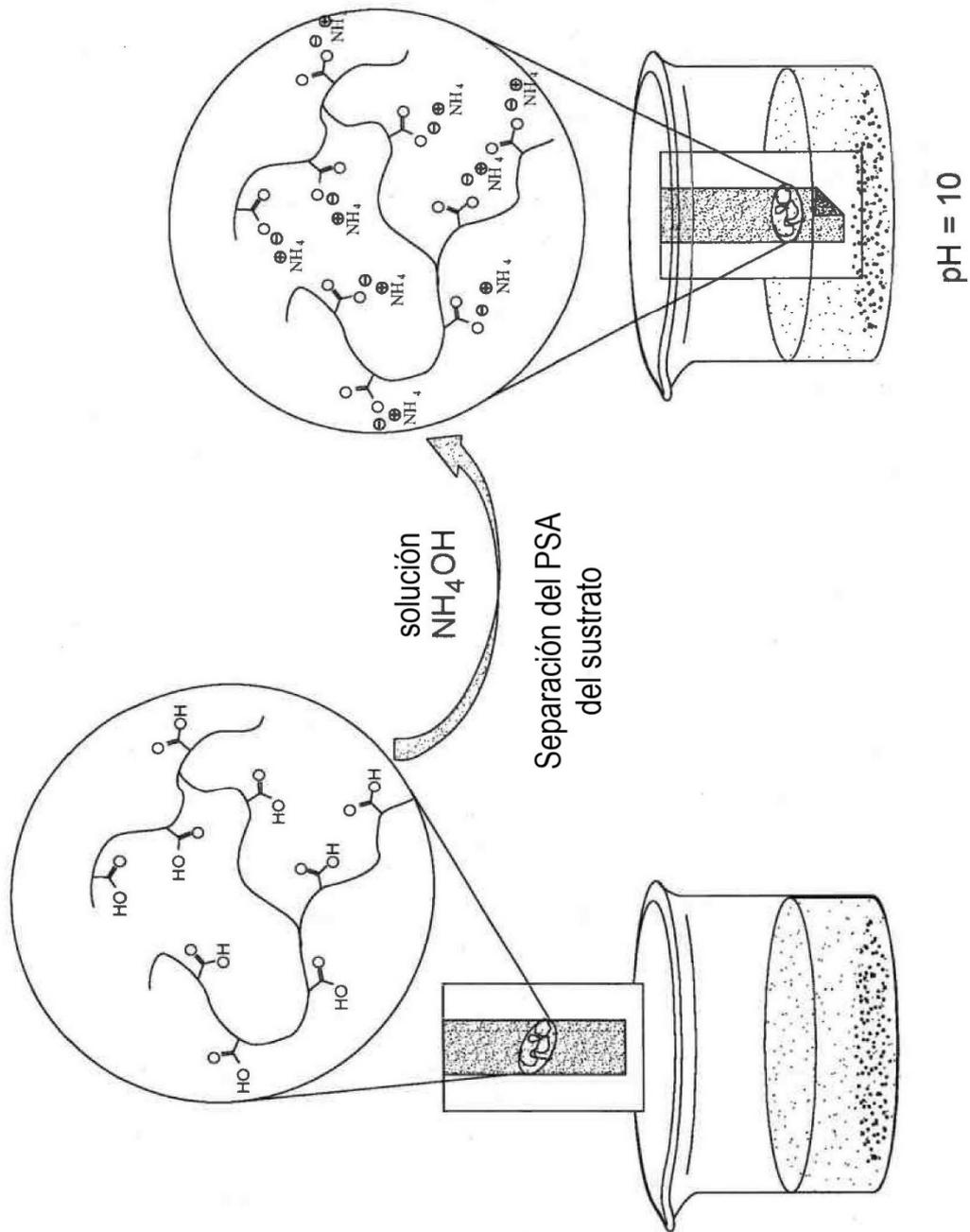


Fig. 17