Revista Mexicana de Ingeniería Química



Vol. 11, No. 2 (2012) 323-331

INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA EN LA PROPIEDAD DE PEELING EN ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

MORPHOLOGY INFLUENCE OVER THE PEELING PROPERTY IN PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES

R. Mascorro de la Fuente, H. Dorantes y M. Corea*

Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, UPALM, Edificio Z-6, Zacatenco, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México, D.F.

Recibido 21 de Septiembre 2011; Aceptado 16 de Febrero 2012

Resumen

En este trabajo se estudió la influencia de la morfología, diámetro de partícula y concentración del ácido acrílico en el desempeño del peeling en un adhesivo sensible a la presión (PSA). Se sintetizaron dos series de adhesivos mediante técnicas de polimerización en emulsión, en un proceso semicontinuo. La primera serie se sintetizó en una etapa de reacción, para obtener una morfología homogénea, mientras que la segunda se sintetizó en dos etapas, obteniéndose una morfología núcleo-coraza. En ambos, la composición del material fue poly(acrilato de butilo-co-2 etil-hexil acrilato) en una proporción 50/50 %p, variando la concentración de ácido acrílico 0, 1, 3 y 5 %p en el sistema. Los materiales se caracterizaron por dispersión dinámica de luz, potencial zeta y microscopía electrónica de trasmisión. Los resultados muestran que a medida que se aumenta la concentración de ácido en la partícula el potencial zeta disminuye, acercándose a la zona de inestabilidad, siendo la concentración de 5%p de AA, la que mostró un menor potencial zeta. En ambos casos, la evaluación del peeling, mostró que a mayor concentración de ácido acrílico, existe un aumento en el desempeño de la propiedad hasta un máximo. El mayor desempeño se encontró a los menores diámetros de partícula.

Palabras clave: adhesivos sensibles a la presión, potencial zeta, peeling, polimerización en emulsión.

Abstract

In this work the influence of morphology, particle diameter and acrylic acid concentration in peel adhesion properties in pressure sensitive adhesives was studied. Two series of adhesives were synthesized by means of emulsion polymerization techniques in a semi-continuous process. The first series was synthesized in one step of reaction for to obtain a homogenous morphology while the second series was synthesized in two steps of reaction for to obtain a core-shell morphology. In both cases the composition of material was 50/50 wt%. of poly(butyl acrylate-co-2 ethyl hexyl acrylate). The acrylic acid concentration was varied between 0, 1, 3 and 5 wt.% in the system. The materials were characterized by dynamic light scattering, zeta potential and transmission electron microscopy. The results show that when the acrylic acid concentration is increased, zeta potential decreased, reach to the instability zone. The particles with 5% of acrylic acid showed the lowest values. In both cases, the evaluation of peel adhesion showed that there is an increment in the property when the concentration of acrylic acid is increased too. The higher performance was found in the smaller diameters.

Keywords: pressure sensitive adhesives, zeta potential, peel adhesion, emulsion polymerization.

Publicado por la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. 323

^{*}Autora para la correspondencia. E-mail: mcoreat@ipn.mx; mcoreat@yahoo.com.mx

1 Introducción

El incremento de las presiones ambientales y el advenimiento en las restricciones legislativas, concernientes a las emisiones por solventes, han forzado a la industria de recubrimientos a buscar un remplazo de los adhesivos base solvente por recubrimientos sólidos o bien, recubrimientos base agua (Garrett *y col.*, 2000; Laureau *y col.*, 2001; Fonseca *y col.*, 2010). Una manera de obtener este tipo de materiales es mediante polimerización en emulsión, la cual es una polimerización en cadena iniciada por radicales libres en donde un monómero o mezcla de monómeros son polimerizados en presencia de agua y un surfactante (Mallégol *y col.*, 2002; Lovell *y col.*, 1997).

Los Adhesivos Sensibles a la Presión (PSAs) han sido sujetos de una amplia y extensiva investigación y desarrollo durante muchos años, pues se usan en diversas aplicaciones como cintas, etiquetas o películas protectoras (Koehler y col., 1989; Abderrahmen y col., 2011). Estos son materiales elastoméricos-viscoeláticos que secos, son agresiva y permanentemente pegajosos a temperatura ambiente y que se adhieren fuertemente a superficies sólidas, por la aplicación de una ligera presión en un corto tiempo (Mallégol y col., 2001); desarrollando importantes fuerzas de adhesión al entrar en contacto con un sustrato, sin necesidad de una reacción química (Tobing y col., 2000; Crosby y col., 1999).

Existen diferentes factores que influencian el desempeño de un PSA. Entre ellos se encuentran la composición (Rabelero *y col.*, 2005), el control de morfología de partícula, especialmente los sistemas con morfología núcleo-coraza, que han sido estudiados para mejorar sus propiedades y desempeño (Shen *y col.*, 1991; El-Aasser *y col.*, 1996). Este tipo de estructuras se preparan por polimerización en emulsión en dos etapas (Mayer *y col.*, 1995; Okubo *y col.*, 1996). Además el diámetro promedio y distribución de tamaños de partícula, donde la experiencia empírica indica que los diámetros pequeños, favorecen las propiedades de adhesión (do Amaral *y col.*, 2005; Roberge *y col.*, 2006).

La fuerza de los sistemas unidos se determina por medio de pruebas mecánicas que caracterizan sus propiedades primarias y dan información macroscópica de la fuerza de la unión (Vabrick *y col.*, 2000). Una de estas propiedades que puede cuantificar la fuerza de adhesión es el peeling (Satas *y col.*, 1989), que se define como la resistencia a la separación de dos materiales flexibles o un material rígido y otro flexible, cuando el material flexible se arranca desde la superficie a la cual fue unido (Czech 2004). La prueba se suele realizar jalando, en un ángulo de 180° el material que contiene el adhesivo a una velocidad constante, y mide la fuerza del peeling aplicada para romper la unión adhesiva (Zhangy *col.*, 2009).

En este trabajo, se sintetizaron dos series de partículas: la primera con morfología homogénea producida en un paso de reacción, mientras que la segunda, fueron partículas núcleo-coraza. En ambas series, se varió el diámetro de promedio cambiando la cantidad de monómero en el reactor, para la síntesis de la semilla; además de la concentración en 0, 1, 3, y 5 %p de ácido acrílico en la partícula. Los materiales fueron caracterizados por dispersión de luz, obteniendo para ambos sistemas, tres diámetros promedio de partícula. Los resultados de potencial zeta, para ambas morfologías arrojaron que a mayor concentración de ácido acrílico, el sistema se vuelve cada vez más inestable, en especial, para el sistema núcleo-coraza. La microscopía electrónica de transmisión, confirmó tanto la morfología homogénea como la núcleo-coraza. El desempeño del peeling fue evaluado en los PSAs y los resultados mostraron que cuando la concentración de ácido acrílico aumenta, existe un aumento del peeling del material hasta un máximo en 3%p; mientras que los sistemas con diámetros más pequeños, son los que presentan mejor desempeño, acorde con los resultados de bibliografía.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Los monómeros de acrilato de n-butilo (ABu), acrilato de 2-etil hexilo (EHA) y el ácido acrílico (AA) (National Starch, México) que se usaron en la síntesis fueron grado industrial y sin tratamiento previo. El dodecilbencen sulfonato de sodio (SDBS) y el persulfato de potasio (Aldrich) fueron grado reactivo y empleados como surfactante e iniciador, respectivamente. El medio de dispersión fue agua destilada.

2.2 Preparación de los adhesivos

Los PSAs se prepararon vía polimerización en emulsión. Todas las reacciones se llevaron en un reactor semicontinuo, consistente en un reactor y un tanque de alimentación. El flujo continuo de la pre-emulsión al reactor se aseguró con una bomba dosificadora.

1 1		, I
Componente	Contenido (g)	
	Reactor	Tanque de alimentación
Acrilato de n-butilo	2.5	126.7
Acrilato de 2-etil, hexilo	2.5	126.7
Ácido acrílico		2.6
Solución de iniciador 2% p	7.0	35.0
Solución de surfactante 0.5 %p	3.5	
Solución de surfactante 3.73 %p		113.0
Agua destilada	190.0	

Tabla 1. Formulación para los látex homogéneos con 1 %p de AA

Tabla 2. Formulación para los látex núcleo-coraza con 1%p de AA

Componente	Contenido (g)		
	Reactor	Tanque de	Tanque de
		Alimentación 1	Alimentación 1
Acrilato de n-butilo	5.0	89.5	37.2
Acrilato de 2-etil, hexilo		89.5	37.2
Ácido acrílico			2.6
Solución de iniciador 2% p	7.0	25.0	10.0
Solución de surfactante 0.5 %p	3.5		34.0
Solución de surfactante 3.73 %p		79.0	
Agua destilada	190.0		

El reactor es de vidrio, enchaquetado y de 1 L de capacidad, con agitación mecánica, con flujo de nitrógeno para mantener atmósfera inerte. La temperatura de reacción se fijó en 70 °C, controlada por un baño térmico. La velocidad de agitación se ajustó en 250 rpm. Para modificar el diámetro promedio final de la partícula se sintetizaron, en ambas series 0, 3 ó 10 g de una semilla de poliacrilato de n-butilo como primera etapa de reacción. La concentración de ácido acrílico en las partículas se varió en 0, 1, 3 y 5 %p. El contenido total de sólidos, en todos los casos fue cercano a 40% p. Las partículas homogéneas se sintetizaron en una etapa de polimerización, sin contar la semilla, mientras, que los látex núcleo-coraza fueron preparados en dos reacciones consecutivas de polimerización y con una razón de núcleo/coraza de 70/30 p/p. Las tablas 1 y 2, muestran las formulaciones para los látex homogéneos y núcleo-coraza respectivamente con 1 % de AA.

2.3 Gravimetría

El contenido de sólidos totales, T_s , en los látex se define como $T_s = t_F \times 100$, donde $t_F = m_P/m_L$, siendo m_P la masa del polímero, y $m_L = m_S + m_P$. es la masa total del látex donde m_S es la masa del agua. Una serie de muestras de látex se pesaron y colocaron en una charola de aluminio previamente pesada, obteniendo m_L . Las muestras se secaron y pesaron otra vez. Los pesos de las charolas fueron restados, obteniendo m_P . Puesto que:

Las muestras se secaron y pesaron otra vez. Los pesos de las charolas fueron restados, obteniendo m_P . Puesto que:

$$m_p = t_F m_L \tag{1}$$

el contenido final de sólidos fue calculado de la pendiente de la recta de la gráfica de m_P versus m_L .

2.4 Diámetro de partícula y potencial zeta

El diámetro promedio y potencial zeta de las partículas homogéneas y núcleo-coraza se midieron en un equipo Malvern Zetasizer modelo Nano ZS a 25 °C. Las muestras se diluyeron a 10 ppm. Las medidas se hicieron por triplicado.

Los diámetros promedio de partícula se calcularon usando las ecs. (2) y (4) y el índice de polidispersidad (PDI) con la Ec. (5) (Collins *y col.*, 1997; Nombra *y* col., 1976).

$$D_N = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \tag{2}$$

$$D_W = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \tag{3}$$

$$D_Z = \frac{\sum n_i D_i^5}{\sum n_i D_i^4} \tag{4}$$

$$PDI = \frac{D_W}{D_N} \tag{5}$$

Donde n_i es el número de partículas con un diámetro D_i .

2.5 Evaluación del Peeling

Las muestras para la determinación del peeling en los PSAs se realizaron de acuerdo a la norma D 3330/D 3330M-04 de la ASTM; que consiste en elaborar una película de adhesivo de $20 \pm 2 \text{ g/m}^2$. La película se aplica en probetas de placas de acero inoxidable en acabado espejo, con un rodillo de peso de 2040 ± 45 g. Las muestras se secaron en una estufa a 110 °C dejándose por un periodo de 20 min. Las mediciones se hicieron por triplicado en un equipo Sintech 1/S, previamente calibrado, a una velocidad de 20 in/min (ver Fig. 1).

2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los látex fueron diluidos a concentraciones cercanas a 10 ppm. Una gota de la muestra fue puesta sobre una rejilla de carbón-cobre y puesta a secar durante 2 h a temperatura ambiente. Las muestras se observaron en un microscopio electrónico marca JEOL con un voltaje de 80 kV.



Fig. 1. Esquema de la prueba de pelaje



Fig. 2. Masa de polímero seco en función de la masa de látex

3 Resultados y discusión

Se sintetizaron dos series de adhesivos con morfología homogénea y núcleo-coraza. Los materiales se caracterizaron mediante técnicas gravimétricas para cuantificar la cantidad de sólidos totales. La Fig. 2, muestra una gráfica de la masa seca de polímero (m_P) en función de la masa de látex (m_L) para partículas núcleo-coraza con 1 %p de AA, con 0 g de semilla en el pie de cuba, la cual se usó como ejemplo para la determinación del contenido de sólidos de los adhesivos sintetizados. La pendiente es la fracción masa de sólidos en las muestras de látex, siendo para este caso de 43.36% p con un error de 1.04×10^{-3} .

El contenido de sólidos de los látex con morfología homogénea y núcleo-coraza, se muestra en las tablas 3 y 4. Los resultados de la gravimetría arrojaron que los adhesivos sensibles a la presión se sintetizaron con un contenido de sólidos mayores al 40 % p.

Tanto para las partículas homogéneas como para las partículas núcleo-coraza, se prepararon tres diámetros promedio de partícula. Para lograr los diferentes diámetros, se colocaron para cada concentración de ácido acrílico, 0, 3 ó 10 g de monómero en la semilla. Los adhesivos obtenidos fueron caracterizados por dispersión dinámica de luz obteniendo la distribución de diámetros de partícula. Con los resultados obtenidos y la Ec. (4), se calculó el diámetro promedio de partícula; estos se presentan en la Fig. 3. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de monómero en la semilla, el diámetro promedio de partícula aumenta. Para el caso de las partículas homogéneas los diámetros promedio de partícula obtenidos fueron 200, 350 y 400 nm;

Concentración	Contenido de sólidos (%p)		
de AA (%p)	0g semilla	3g semilla	10 g semilla
0	$42.00 \pm 8.51 \times 10^{-4}$	$40.89 \pm 7.23 \times 10^{-4}$	$41.67 \pm 5.02 \times 10^{-4}$
1	$42.01 \pm 6.45 \times 10^{-4}$	$41.35 \pm 1.25 \times 10^{-3}$	$42.37 \pm 1.37 \times 10^{-3}$
3	$41.43 \pm 2.32 \times 10^{-3}$	$40.64 \pm 7.25 \times 10^{-4}$	$42.45 \pm 2.05 \times 10^{-4}$
5	$42.78 \pm 5.92 \times 10^{-4}$	$42.61 \pm 9.67 \times 10^{-4}$	$41.76 \pm 6.93 \times 10^{-4}$

Tabla 3. Contenido de sólidos para los látex con morfología homogénea

Tabla 4. Contenido de sólidos para látex con morfología núcleo-coraza

Concentración	Contenido de sólidos (%p)		
de AA (%p)	0g semilla	3g semilla	10 g semilla
0	$43.6 \pm 9.22 \times 10^{-4}$	$43.66 \pm 1.7 \times 10^{-2}$	$42.67 \pm 2.73 \times 10^{-4}$
1	$43.36 \pm 1.04 \times 10^{-3}$	$43.42 \pm 3.45 \times 10^{-3}$	$42.89 \pm 7.12 \times 10^{-4}$
3	$43.613 \pm 3.6 \times 10^{-4}$	$43.63 \pm 1.01 \times 10^{-3}$	$43.126 \pm 7.63 \times 10^{-4}$
5	$43.39 \pm 2.44 \times 10^{-3}$	$43.28 \pm 1.04 \times 10^{-3}$	$42.55 \pm 2.48 \times 10^{-3}$

Tabla 5. Índices de polidispersidad para los PSAs homogénenos y núcleo-coraza

Semilla (g)	PDI Partículas homogéneas	PDI Partículas núcleo-coraza
0	1.06	1.051
	1.057	1.053
	1.046	1.057
	1.069	1.021
3	1.063	1.053
	1.042	1.051
	1.026	1.049
	1.042	1.023
10	1.033	1.057
	1.024	1.055
	1.019	1.025
	1.034	1.022



Fig. 3. Diámetros de promedio de partícula obtenidos para: a) partículas homogéneas y b) núcleo-coraza, como una función de la cantidad de monómero en la semilla (■ 0% p AA, •1% p AA, ▲ 3% p. AA y ▼ 5% p AA).

www.rmiq.org



Fig. 4. Micrografías de los PSA'a diámetro promedio de partícula de 350 nm y una concentración de 5% p de AA con morfología: a) homogénea y b) núcleo-coraza.



Fig. 5. Potencial zeta obtenidos para: a) partículas homogéneas (•200nm, ■ 350 nm y ▼ 400 nm) y b) núcleo-coraza (•350 nm, ■ 400 nm y ▼ 450 nm), como función de la concentración de AA.

mientras que para las partículas núcleo-coraza, los diámetros promedio fueron 350, 400 y 450 nm, respectivamente.

Para todas las muestras, se calcularon los índices de polidispersidad, con las ecs. (2), (3) y (5). La Tabla 5 muestra los resultados de los índices de polidispersidad para ambos sistemas. Se puede observar que en todos los casos se tienen valores cercanos a 1, lo que significa que los adhesivos fueron monodispersos.

La microscopia electrónica de transmisión, pudo confirmar la morfología de los PSAs sintetizados. La Fig. 4 muestra las micrografías electrónicas para sistemas con morfología homogénea y núcleo-coraza de diámetros promedio de partícula de 350 nm y con 5

%p de AA.

Los adhesivos sensibles a la presión fueron caracterizados por potencial zeta. La Fig. 5, muestra los resultados de potencial zeta en función de la concentración de AA en la partícula. Se observa que cuando aumenta la concentración de AA, el potencial zeta disminuye; debido al incremento en las cargas negativas provenientes de los grupos carboxílicos, lo que significa que el sistema es cada vez más inestable por el aumento en las fuerzas de repulsión. Recordemos que el rango de inestabilidad coloidal se encuentra en ± 30 mV. Este comportamiento es similar para los tres diámetros promedio obtenidos en ambas morfologías. Sin embargo, en el caso de las partículas núcleo-coraza, por ejemplo para las



Fig. 6. Gráfica comparativa del pelaje para los mismos diámetros promedio de partícula para las morfologías homogéneas (■350nm y •400 nm) y núcleo- coraza (□ 350nm y o 400nm) en función de la concentración de AA.

partículas con diámetros promedio de 350 nm, los valores de potencial zeta se encuentran entre -48 mV para 1%p de AA y -38 mV para concentraciones de 5%p; mientras que los valores que se presentan para las partículas homogéneas con el mismo diámetro promedio de partícula y las mismas concentraciones de AA son de -49 mV y -44 mV. Este comportamiento deriva de que en el primer caso los grupos carboxílicos se encuentran solo en la coraza (el 30%p de la partícula), mientras que en el caso de las partículas homogéneas estos grupos se hallan más repartidos en toda la partícula.

La determinación de las propiedades de pelaje se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 3330/D 3330M-04. La Fig. 6, muestra una gráfica comparativa del peeling para los diámetros de 350 y 400 nm de tanto de partículas homogéneas como núcleo-coraza, a las diferentes concentraciones de ácido acrílico.

Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de ácido acrílico en el material la fuerza del peeling en el material, también aumenta. Este comportamiento se da para ambas morfologías y para ambos diámetros promedio de partícula, pasando por un máximo en 3 %p de AA después del cual, la fuerza disminuye. En el caso de las partículas homogéneas esta disminución en la propiedad alcanza valores similares a las de la concentración al 1%p.; mientras que en el caso de las partículas núcleo-coraza son incluso menores. Se aprecia también que en los diámetros de 350 nm el desempeño de la propiedad es mayor que en los diámetros de 400 nm, para ambas morfologías siendo consistente con datos encontrados por otros investigadores (do Amaral *y col.*, 2005; y Roberge *y col.*, 2006). Esto se explica debido a que existe una disminución de la superficie total de contacto del material; dado que a medida que aumenta el tamaño de la partícula, la superficie de contacto disminuye. Por otro lado, la morfología núcleo-coraza alcanza los mayores valores de peeling comparada con las partículas homogéneas. Por ejemplo para los sistemas con 400 nm y 1%p de AA se observa que para la morfología homogénea, el peeling tiene valores de 0.5 N/cm, mientras que para las partículas núcleo-coraza, se presentan valores aproximados de 1.05 N/cm.

Conclusiones

Se sintetizaron dos series de partículas de látex, una con estructura homogénea y núcleo-coraza, monodispersos en proceso semicontinuo mediante técnicas de polimerización en dos etapas. Se obtuvieron látex estables con una tasa de sólidos cercanas al 40% p.

Los mayores valores de peeling se dieron para los diámetros promedio de 350 nm, alcanzándose un máximo en 3%p de AA con valores de 0.8 N/cm para las partículas con morfología homogénea y 1.33 N/cm para las partículas con morfología núcleocoraza. El desempeño en el peeling disminuye cuando la concentración de AA alcanza 5 %p, para ambos diámetros promedio de partículas (350 y 400 nm) y ambas morfologías. El mayor valor de peeling, se observa cuando los valores de potencial zeta se encuentran para las partículas homogéneas en -46 mV y -48.5 mV para las partículas núcleo-coraza tuvieron mayor desempeño que las partículas homogéneas.

Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar la Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química dentro del programa de posgrado del Instituto Politécnico Nacional incluido en el padrón de Posgrados de Excelencia.

Nomenclatura

- T_s contenido de sólidos totales en el látex
- t_F fracción masa de polímero en el látex
- m_P masa del polímero; g
- m_L masa del látex; g
- m_S masa del agua; g
- D_n diámetro promedio de partícula en número; nm
- D_w diámetro promedio de partícula en peso; nm
- D_Z diámetro promedio de partícula en zeta; nm
- PDI índice de polidispersidad

Referencias

- Abderrahmen, R., Gavory, C., Chaussy, D., Briançon, S., Fessi, H. y Belgacem, M.N. (2011). Industrial pressure sensitive adhesives suitable for physicochemical microencapsulation. *International Journal of Adhesion and Adhesives 31*, 629-633.
- Collins, E.A. (1997). Measurement of particle size and particle size distribution in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Lovel, P. A. y El-Aasser, M. S. John Wiley & Sons, England, pag. 398.
- Crosby, J. y Shull, R.K. (1999). Adhesive failure of pressure- sensitive adhesives. *Journal of Polymer Science. B: Polymer Physics 37*, 3455-3472.
- Czech, Z. (2004). 2-Ethylhexyl acrylate/4acryloyloxy benzophenone as UV-crosslinkable pressure-sensitive adhesives. *Polymer Bulletin* 52, 283-288.
- do Amaral, M. Roos, A., Asua, J.M. y Creton C. (2005). Assessing the effect of latex particle size and distribution on the rheological and adhesive properties of model waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives films. *Journal of Colloid and Interface Science 281*, 325-338.
- El-Aasser, M. Segall, I. y Dimonie, V.L. (1996). Designs of latex particles morphologies for toughening polymer matrices. *Macromolecular Symposia 101*, 517-529.
- Fonseca, G.E. McKenna, T.F. y Dubé, M.A. (2010). Microemulsion vs. conventional emulsion polymerization for pressure-sensitive adhesives production. *Chemical Engineering Science* 65, 2797-2810.

- Garrett, J., Lovell, P.A., Shea, A.J. y Viney, R.D. (2000). Water-borne pressure-sensitive adhesives: Effects of acrylic acid and particle structure. *Macromolecular Symposia 151*, 487-496.
- Koehler, F.T. (1989). *Pressure Sensitive Adhesives* for Label Applications. National Stach & Chemical Company, Presented at Label Expo USA.
- Laureau, C., Vicente, M., Barandiaran, M.J., Leiza, J. R. y Assua, J.M. (2001). Effect of composition profile of 2-ethyl hexyl acrylate/methyl methacrylate latex particles on adhesion. *Journal of Applied Polymer Science* 81, 1258-1265.
- Lovell, P.A. y El-Aasser, M.S. (1997). Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. John Wiley & Sons, pag. 38, USA.
- Mallégol, J., Gorce, J.-P., Dupont, O., Jeynes, C., MacDonald, P. J. y Keddie, J.L. (2002). Origins and effects of a surfactant excess near the surface of waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives. *Langmuir* 18, 4478-4487.
- Mallégol, J., Dupont, O. y Keddie J.L. (2001). Obtaining and interpreting images of waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives by tapping-mode atomic force microscopy. *Langmuir 17*, 7022-7031.
- Mayer, A., Pith, T., Hu, G. H. y Lambla, M. (1995). Effects of the structure of latex particles on adhesion. Part II: Analogy between adhesion and rheological properties of acrylic copolymers. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics 33*, 1793-1801.
- Nombra, M., Harada, M., Eguchi, W., Nagata, S. in Piierma, S. L. y Gardon, J. L. (1976). Eds. *Emulsion Polymerization in Kinetics and Mechanism of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*. ACS Symposia. Series American Chemical Society, Washington, D.C., chap. 7, pag 102.
- Okubo, M. y Ahmad, H. (1996). Effect of ahell thickness on the tenperature-sensitive property of core-shell composite polymer particles. *Journal of Polymer Science A. Polymer Chemistry 34*, 3174-3153.

- Rabelero, M., López-Cuenca, S., Puca, M., Mendizábal, E., Esquena, J., Solans, C., López, R.G. y Puig, J.E. (2005). Composition effects on the mechanical properties of microemulsionmade core/shell polymers. *Polymer 46*, 6182-6191.
- Roberge, S. y Dubé M.A. (2006). The effect of particle size and composition on the performance of styrene/butyl acrylate miniemulsion-based PSAs. *Polymer 47*, 799-807.
- Satas, D. (1989). *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*. Second Edition.
- Shen, S., El-Aasser, M. S., Dimonie, V. L., Vanderhoff, J. W. y Sudol, E. D. (1991). Preparation ans Morphological Characterization

of Microscopic Composite Particles. Journal of Polymer Science A. Polym. Chem. 29, 857-867.

- Tobing, S. D. y Klein, A. (2000). Mechanistic studies in tackified acrylic emulsion pressure sensitive adhesives. *Journal of Polymer Science* 76, 1965-1976.
- Vabrik, R., Czajlik, I, Bertoti, I., Keresztes, Zs., Ille, A., Russzanak, I., Vig, A. y Kalman, E. (2000). Application of state-of-the-art methods in adhesion technology 1. *International Polymer Science* 27, 7-9.
- Zhang, L. y Jyhwen, W. (2009). A generalized cohesive zone model of the peel test for pressure-sensitive adhesives. *International Journal of Adhesives and Adhesion 29*, 217-224.