

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 898**

51 Int. Cl.:

C09J 133/14 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2016** **PCT/EP2016/066707**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017** **WO17009401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2016** **E 16739103 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020** **EP 3322764**

54 Título: **Adhesivo termofusible que contiene poli(met)acrilato de (met)acrilatos de alquilo y de determinados (met)acrilatos que contienen grupos heterocíclicos**

30 Prioridad:

16.07.2015 EP 15177088

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

23.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LICHT, ULRIKE;
WULFF, DIRK y
MISSKE, ANDREA

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 835 898 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

Adhesivo termofusible que contiene poli(met)acrilato de (met)acrilatos de alquilo y de determinados (met)acrilatos que contienen grupos heterocíclicos

La invención se refiere a un adhesivo piezosensible, en particular en forma de adhesivo termofusible, que contiene al menos un poli(met)acrilato formado a partir de (met)acrilatos de alquilo C1 a C18 y determinados (met)acrilatos que contienen grupos heterocíclicos. La invención también se refiere a un correspondiente poli(met)acrilato con fotoiniciador polimerizado y al uso para preparar adhesivos, preferiblemente adhesivos piezosensibles para la fabricación de productos adhesivos piezosensibles.

En el caso de los adhesivos de acrilato piezosensibles, se desea una relación equilibrada entre el comportamiento de adherencia (adherencia al sustrato) y el comportamiento de cohesión (resistencia interna en la capa adhesiva). Entonces, por ejemplo, si debe existir una buena adhesión a las superficies de acero, se debe garantizar un buen flujo a la superficie del sustrato y al mismo tiempo una alta cohesión a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas, por ejemplo, a 70°C. Para una buena aplicabilidad, como condición límite, al mismo tiempo se debe mantener una viscosidad de fusión tan baja como sea posible (en el caso de adhesivos termofusibles, por ejemplo, los denominados hotmelts-UV al 100%) o una viscosidad de dispersión tan baja como sea posible con un alto contenido de sólidos (en el caso de dispersiones acuosas de adhesivos piezosensibles).

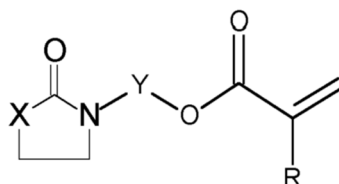
Los adhesivos termofusibles reticulables por radiación a base de polímeros de (met)acrilato y su uso como adhesivos piezosensibles se conocen, por ejemplo, por los documentos DE 102004058070, EP-A 246 848, EP-A 377 191, EP-A 445 641, EP 1132444 A2 o WO 01/23488. Las dispersiones acuosas de adhesivos piezosensibles y las dispersiones poliméricas para sellar en frío con un contenido de polímeros de acrilato hechos, entre otros, de monómeros de (met)acrilato que contienen determinados sustituyentes heterocíclicos se conocen por los documentos WO 2012/139941, WO 2012/140174 y WO 2014/154507.

La invención se basó en el objetivo de proporcionar polímeros para adhesivos piezosensibles con un efecto cohesivo mejorado con, al mismo tiempo, buena adhesión, buen comportamiento de flujo y la menor viscosidad de aplicación posible.

Según la invención, el objetivo se logra mediante un adhesivo termofusible que contiene al menos un poli(met)acrilato formado a partir de

(a) al menos un monómero M1 seleccionado de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C18, y

(b) al menos un monómero M2 de fórmula general



en la cual X representa O, o CH₂,

Y representa un grupo de conexión orgánico divalente, preferiblemente una cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, con 2 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpida por átomos de O, N o S, y

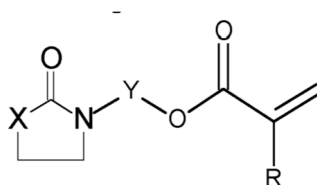
R representa H o metilo,

y opcionalmente otros monómeros diferentes de los monómeros M1 y M2.

También es objeto de la invención un poli(met)acrilato adecuado para un uso como o en un adhesivo termofusible, en donde el poli(met)acrilato se forma a partir de

(a) al menos un monómero M1 seleccionado entre (met)acrilatos de alquilo de C1 a C18, y

(b) al menos un monómero M2 de fórmula general



en la cual X representa O, o CH₂,

Y representa un grupo de conexión orgánico divalente, preferiblemente una cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, con 2 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpida por átomos de O, N o S, y

R representa H o metilo,

y al menos un fotoiniciador copolimerizado en el poli(met)acrilato.

El poli(met)acrilato se forma preferiblemente a partir de

(a) los monómeros M1, en al menos 50% en peso con respecto a la suma de todos los monómeros, y

(b) de los monómeros M2, en al menos 0,1% en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros.

El poli(met)acrilato tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea menor o igual a 10 °C, en particular de -60 a +10 °C.

La temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polímero es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20°C/min). En el caso de polímeros reticulables (por radiación), la temperatura de transición vítrea se refiere a la del polímero no reticulado.

El adhesivo es preferiblemente un adhesivo piezosensible. Un adhesivo piezosensible es un adhesivo viscoelástico cuya película fraguada permanece permanentemente pegajosa y capaz de adherirse en estado seco a temperatura ambiente (20°C). La adhesión a los sustratos se realiza de inmediato aplicando una ligera presión.

El adhesivo termofusible puede ser reticulable por radiación, preferiblemente reticulable por UV. El término reticulable por radiación significa que el adhesivo termofusible contiene al menos un compuesto con al menos un grupo sensible a la radiación y se induce una reacción de reticulación tras la irradiación. Para la reticulación se irradia preferiblemente con radiación actínica, preferiblemente luz-UV, en particular radiación UV-C. Un adhesivo termofusible reticulable por radiación contiene preferiblemente al menos un fotoiniciador. El fotoiniciador puede estar presente como un aditivo que no está unido al poli(met)acrilato y/o el fotoiniciador puede copolimerizarse en el poli(met)acrilato.

Los adhesivos termofusibles, también conocidos como adhesivos en caliente, pegamentos térmicos, colas térmicas o hotmelt, están libres de solventes (es decir que no están disueltos o dispersos en agua o disolventes orgánicos) y son productos más o menos sólidos a temperatura ambiente que son suficientemente fluidos cuando están calientes y debido a la reducción de la viscosidad asociada con esto se pueden aplicar a una superficie adhesiva y generar la unión adhesiva cuando se enfría, en cuyo caso los adhesivos termofusibles reticulables por radiación aún pueden irradiarse.

A continuación, el término "(met)acrilo ..." y términos similares se utilizan como abreviatura de "acrilo ... o metacrilo ...". En la designación (met)acrilato de alquilo de Cx y designaciones análogas, x significa el número de átomos de C en el grupo alquilo.

A menos que se indique explícitamente lo contrario, las cantidades de monómeros en un polímero se refieren a 100 partes en peso de la suma de todos los monómeros.

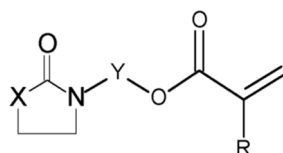
El poli(met)acrilato (preferiblemente reticulable por radiación) se forma en al menos 50% en peso o en al menos 60% en peso o en al menos 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C18 (monómeros M1). Se prefieren (met)acrilatos de alquilo de C1 a C10, o (met)acrilatos de alquilo de C4 a C10, o (met)acrilatos de alquilo de C1-C8, en particular (met)acrilatos de alquilo de C4 a C8, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-propilhexilo y acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente acrilato de N-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

En una forma de realización de la invención, el polímero de poli(met)acrilato consiste en al menos 80% en peso de al menos un acrilato que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilhexilo y mezclas de los mismos, o el polímero de poli(met)acrilato consiste en al menos 90% en peso de acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de n-butilo.

El poli(met)acrilato (preferiblemente reticulable por radiación) está compuesto preferiblemente en al menos 0,1% en peso, en al menos 0,2% en peso, en al menos 1% en peso o en al menos 5% en peso y preferiblemente hasta en 30% en peso. % o hasta en 25% en peso de los monómeros M2.

- 5 En el caso de los adhesivos termofusibles, el poli(met)acrilato se compone preferiblemente en 1 a 30% en peso o en 5 a 25% en peso de los monómeros M2. En el caso de los adhesivos en dispersión acuosa, el poli(met)acrilato está compuesto preferentemente en 0,1 a 5% en peso o en 0,2 a 2% en peso de los monómeros M2.

El monómero M2 tiene la fórmula general



en la cual X representa O, o CH₂,

- 10 Y representa un grupo de conexión orgánico divalente, preferiblemente una cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, con 2 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpida por átomos de O, N o S, y

R representa H o metilo.

- 15 Y es preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado con 2 a 12 átomos de carbono o con 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo alquileo lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno. Se prefieren particularmente los monómeros de las siguientes fórmulas:



Se prefieren particularmente acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo, acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il)etilo, metacrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo y metacrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il)etilo o mezclas de estos monómeros.

- 20 El polímero de poli(met)acrilato puede formarse a partir de otros compuestos etilénicamente insaturados como componentes estructurales, por ejemplo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración, por ejemplo, viniltolueno, α - y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter de vinil-metilo o éter de vinil-isobutilo. Se prefieren los éteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno.
- 30

- Además de los monómeros M1 y M2, el polímero de poli(met)acrilato se puede formar preferiblemente a partir de al menos un monómero con grupos polares. Los monómeros con grupos polares son, por ejemplo, monómeros en los que los grupos polares se seleccionan entre grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos amida, grupos uretano, grupos urea, grupos piperidinilo, grupos piperazinilo, grupos morfolinilo, grupos imidazolilo y combinaciones de dos o más de los grupos mencionados.
- 35

- Los monómeros con grupos polares tienen preferiblemente una solubilidad en agua a 21 °C superior a 5 g/litro o superior a 10 g/litro. El polímero de poli(met)acrilato está formado preferiblemente en 0,1 a 30% en peso, de modo particularmente preferible en 0,3 a 25% en peso o en 0,5 a 15% en peso o en más de o igual a 1 a 15% en peso formado a partir de los monómeros con grupos polares.
- 40

Como otros monómeros se toman en consideración, en particular, monómeros con grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico. Se prefieren los grupos de ácido carboxílico. Puede mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Los monómeros preferidos con grupos de ácido carboxílico son el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

- 45 Otros monómeros también son, por ejemplo, (met)acrilamida y monómeros que contienen hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1-C10. Los monómeros preferidos con grupos hidroxilo son (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, en particular (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo. También se pueden

mencionar mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Monómeros que portan otros grupos funcionales además del doble enlace; por ejemplo, isocianato, amino, hidroxilo, amida o glicidilo, por ejemplo, pueden mejorar la adherencia a los sustratos.

En una forma de realización, el adhesivo termofusible o el poli(met)acrilato pueden reticularse por radiación, por ejemplo, por irradiación con la luz ultravioleta. El adhesivo termofusible contiene entonces al menos un fotoiniciador. El fotoiniciador solo puede estar presente como un aditivo que no está unido al poli(met)acrilato. En otra forma de realización, el fotoiniciador está presente exclusivamente como un componente copolimerizado en el poli(met)acrilato. Sin embargo, también es posible una combinación de estas dos formas de realización. Poli(met)acrilatos reticulables por radiación tienen antes de la reticulación una temperatura de transición vítrea preferiblemente menor o igual a 10 °C, por ejemplo, de -60 a +10 °C.

El adhesivo termofusible contiene un fotoiniciador para la reticulación por radiación. El fotoiniciador se copolimeriza preferiblemente en el poli(met)acrilato. Sin embargo, también puede estar no enlazado y simplemente mezclado con el polímero. Los fotoiniciadores habituales que se pueden añadir al polímero como aditivo son, por ejemplo, acetofenona, éteres de benzoína, benzoildialquil cetales o sus derivados. El contenido del fotoiniciador añadido en mezcla es preferiblemente de 0,05 a 10 partes en peso, de forma particularmente preferida de 0,1 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de poli(met)acrilato.

Mediante irradiación con luz de alta energía, particularmente luz UV, el grupo fotoiniciador o fotoiniciador provoca una reticulación del polímero y/o del oligómero, preferiblemente mediante una reacción de injerto químico del grupo fotoiniciador con una cadena de polímero u oligómero espacialmente adyacente. En particular, la reticulación puede tener lugar insertando un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace C-H adyacente con la formación de un grupo -C-C-O-H. La gama de longitudes de onda en las que se puede activar el grupo fotoiniciador, es decir, en las que se encuentra la banda de absorción principal del grupo fotoiniciador es preferentemente de 200 a 450 nm, de forma particularmente preferida de 250 a 350 nm, muy particularmente preferida de 250 a 280 nm.

El adhesivo termofusible contiene preferentemente 0,0001 a 0,1 moles, de forma particularmente preferida 0,0002 a 0,1, muy particularmente preferida 0,0003 a 0,01 mol del fotoiniciador o del grupo molecular unido al polímero y eficaz como fotoiniciador, por 100 g de adhesivo termofusible.

El poli(met)acrilato reticulable por radiación puede ser un adhesivo a base de un polímero con un fotoiniciador copolimerizado. El poli(met)acrilato se puede preparar mediante polimerización por radicales a partir de monómeros etilénicamente insaturados con copolimerización de al menos un compuesto orgánico polimerizable por radicales, sensible a la radiación. Los compuestos orgánicos polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación, se denominan en lo sucesivo brevemente fotoiniciadores polimerizables. El fotoiniciador polimerizable se puede incorporar a la cadena polimérica de copolímeros mediante copolimerización por radicales. Los fotoiniciadores polimerizables tienen preferiblemente la siguiente estructura básica:



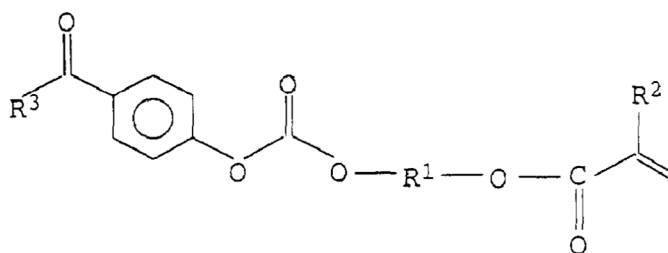
en la cual A es un residuo orgánico monovalente que preferiblemente tiene un grupo fenónico como grupo sensible a la radiación,

X es un grupo éster seleccionado de $-O-C(=O)-$, $-(C=O)-O-$ y $-O-(C=O)-O-$, y

B es un residuo orgánico monovalente que contiene un grupo polimerizable por radicales libres etilénicamente insaturado. Los residuos A preferidos son residuos que contienen al menos un elemento estructural derivado de fenonas, en particular de acetofenonas o benzofenonas. Los residuos B preferidos contienen al menos un, de modo preferible exactamente uno, grupo acrílico o metacrílico.

El grupo etilénicamente insaturado puede estar enlazado directamente con el grupo X. El grupo sensible a la radiación también puede estar enlazado directamente con el grupo X. Sin embargo, también puede haber un grupo espaciador (espaciador) respectivamente entre el grupo etilénicamente insaturado y el grupo X o entre el grupo sensible a la radiación y el grupo X. El grupo espaciador puede tener, por ejemplo, un peso molecular de hasta 500, en particular hasta 300 o 200 g/mol.

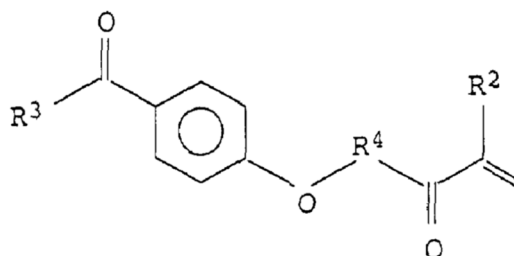
Los fotoiniciadores adecuados son, por ejemplo, compuestos con unidades estructurales de acetofenona o benzofenona descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP 377191 A o EP 1213306 A. Un grupo X preferido es el grupo carbonato $-O-(C=O)-O-$. Los fotoiniciadores polimerizables preferidos son compuestos de fórmula F-1:



F-1

donde R¹ representa un residuo orgánico con hasta 30 átomos de carbono, R² representa un átomo de H o un grupo metilo y R³ representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido o un grupo alquilo de C1-C4. R¹ representa de manera particularmente preferida un grupo alqueno, en particular un grupo alqueno de C2-C8. R³ representa de forma particularmente preferida un grupo metilo o un grupo fenilo, de forma muy particularmente preferida un grupo fenilo.

Otros derivados de acetofenona y benzofenona adecuados como fotoiniciadores copolimerizables son, por ejemplo, los de la fórmula F-2



F-2

en la que R² y R³ pueden tener el significado anterior y R⁴ puede representar un enlace simple o (-CH₂-CH₂-O)_n, donde n representa un número entero de 1 a 12.

En el caso del fotoiniciador copolimerizado, el poli(met)acrilato está formado, preferiblemente en 0,05 a 10% en peso o en 0,05 a 5% en peso, con particular preferencia en 0,1 al 2% en peso o en 0,1 a 1% en peso de al menos un compuesto copolimerizable etilénicamente insaturado con un grupo fotoiniciador.

Un poli(met)acrilato preferido según la invención se forma a partir de

(a1) al menos 60% en peso de al menos un monómero M1, que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de propilheptilo y mezclas de los mismos y

(a2) 0,5 a 15% en peso de monómeros con grupos polares, en cuyo caso se seleccionan los grupos polares entre grupos de ácido carboxílico,

(b) 0,2 a 25% en peso de monómeros M2, seleccionados entre (met)acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo, (met)acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il)etilo y metacrilato de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il)etilo y mezclas de estos monómeros y

(c) 0,05 a 5% en peso de al menos un fotoiniciador copolimerizable etilénicamente insaturado.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero es menor o igual a +10 °C, preferiblemente en el intervalo de -60 a +10 °C, en particular en el intervalo de -60 a 0°C, o de -55 °C a -10 °C, con particular preferencia de -55 °C a -20 °C. En el caso de polímeros reticulables por radiación, la temperatura de transición vítrea se refiere a los polímeros no reticulados. La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante calorimetría de barrido diferencial. La denominada ecuación de Fox permite al experto en la técnica identificar de antemano copolímeros en el intervalo adecuado de T_g y prepararlos de manera dirigida mediante la variación adecuada del tipo y cantidad de monómeros. Según Fox (publicación de T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según la Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4a edición, editorial Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de, como mucho, copolímeros débilmente reticulados es válido en una buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

donde x¹, x², ..., xⁿ son las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ significan las temperaturas de transición vítrea de los polímeros respectivamente compuestos por solo uno de los monómeros 1, 2, ..., n, en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se exponen, por

ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol. A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; Otras fuentes de temperaturas de transición vítrea de homopolímeros son, por ejemplo, las publicaciones de J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975 y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989.

- 5 El polímero tiene preferiblemente un valor de K mayor o igual a 20, por ejemplo, de 30 a 80, de modo particularmente preferible de 40 a 60, medido en tetrahidrofurano (solución al 1%, 21 °C). El valor K según Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad del polímero. La viscosidad se mide usando un viscosímetro capilar. Las instrucciones de realización se pueden encontrar en DIN EN ISO 1628-1:2012-10.

- 10 En una forma de realización, el adhesivo termofusible contiene adicionalmente al menos un oligo(met)acrilato que tiene uno o más dobles enlaces C-C olefínicos no acrílicos.

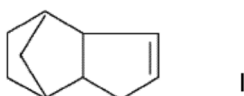
- 15 Para conseguir un buen efecto de disminución de la viscosidad con buena cohesión al mismo tiempo, la relación en peso de poli(met)acrilato a oligo(met)acrilato se encuentra preferiblemente en el intervalo de 99: 1 a 50:50, de modo particularmente preferible de 95:5 a 75: 25. Los oligo(met)acrilatos tienen uno o más dobles enlaces C-C olefínicos no acrílicos. Tienen un valor de K menor o igual a 20, preferiblemente de 10 a 20, medido en tetrahidrofurano (solución al 1%, 21 °C).

- 20 Los oligo(met)acrilatos están constituidos preferentemente en al menos 40% en peso, de forma particularmente preferida por lo menos en 60% en peso, de forma muy particularmente preferida por lo menos en 80% en peso de los denominados monómeros principales. Los principales monómeros se seleccionan entre (met)acrilatos de alquilo de C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Pueden mencionarse, por ejemplo, ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con un residuo de alquilo de C1-C10, tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. También son particularmente adecuadas las mezclas de los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración viniltolueno, alfa- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y, preferiblemente, estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como éteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter de vinil-metilo o éter de vinil-isobutilo. Se prefieren los viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno. Como monómeros principales se prefieren los (met)acrilatos de alquilo de C1 a C10, en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo de C1 a C8, en cuyo caso particularmente se prefieren los acrilatos en cada caso. Se prefieren muy particularmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de estos monómeros.

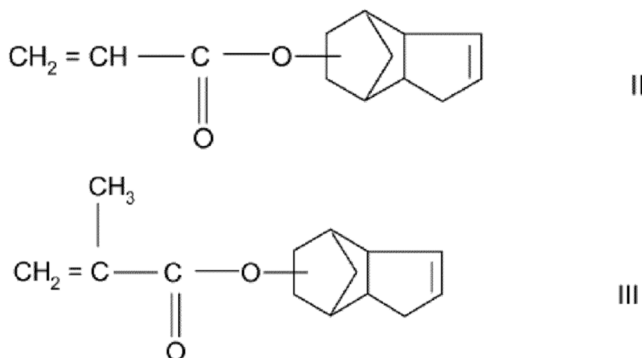
- 40 Además de los monómeros principales, los oligo(met)acrilatos pueden contener otros monómeros, por ejemplo, monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los grupos de ácido carboxílico. Puede mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, particularmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C1-C10, (met)acrilamida y monómeros que contienen grupos ureido tales como (met)acrilatos de ureido. Como otros monómeros también se pueden mencionar mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tales como (met)acrilato de 2-aminoetilo. De manera particular también se toman en consideración lactamas cíclicas como N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

- 45 Los oligo(met)acrilatos están compuestos preferiblemente en al menos 40% en peso, de manera particularmente preferida en al menos 60% en peso y de modo muy particularmente preferible en al menos 80% en peso de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C20, en particular de los (met)acrilatos de alquilo mencionados anteriormente.

- 50 Una característica esencial del oligo(met)acrilato es que contiene grupos reticulables con dobles enlaces C-C reticulables no acrílicos (grupos reticulables para abreviar). Los dobles enlaces reticulables son, en particular, aquellos que se pueden polimerizar por radicales libre con otros dobles enlaces (es decir, reticular mediante polimerización por radicales libre) o aquellos que forman radicales mediante la escisión de un átomo de hidrógeno (es decir, reticular mediante reacciones de estos radicales). Como grupos reticulables se toman en consideración, por ejemplo, el grupo alilo o los grupos de hidrocarburo cíclicos con al menos un doble enlace C-C no aromático. El grupo de hidrocarburo cíclico es en particular un grupo dihidrodiciclopentadienilo de fórmula:



En particular, el grupo reticulable puede enlazarse con el polímero mediante copolimerización con monómeros que contienen el grupo reticulable (monómeros reticulables). Los monómeros reticulables adecuados son, por ejemplo, monómeros que contienen un grupo reactivo etilénicamente insaturado necesario para la polimerización y el grupo reticulable anterior. Los grupos reticulables se conservan al menos parcialmente durante la polimerización, ya que en las condiciones de polimerización el grupo etilénicamente insaturado más reactivo (por ejemplo, un grupo acrílico o metacrílico) se polimeriza primero. Como monómeros se pueden mencionar (met)acrilato de alilo o monómeros con un grupo (met)acrílico y un grupo dihidrodiciclopentadienilo. El grupo (met)acrílico puede estar enlazado directa o indirectamente (es decir, a través de un grupo orgánico como espaciador) con el grupo dihidrodiciclopentadienilo; se prefiere el (met)acrilato de dihidrodiciclopentadienilo de las fórmulas:



El oligo(met)acrilato tiene preferiblemente un contenido de grupos reticulables de 0,0001 a 0,5 mol/100 g de oligómero, o de 0,0002 a 0,1 o de 0,001 a 0,02 o de 0,003 a 0,01 mol/100 g de oligómero, con particular preferencia de 0,005 a 0,25 mol/100 g de oligómero. Preferiblemente es un oligómero reticulable por irradiación con luz de alta energía, por ejemplo, luz-UV o por haz de electrones. El oligómero es correspondientemente reticulable, por ejemplo, mediante los grupos reticulables anteriores o también, si los átomos de hidrógeno pueden separarse fotoquímicamente de la cadena polimérica principal, en particular usando incluso un fotoiniciador o mediante haces de electrones, de modo que se forme un radical que pueda intervenir en reacciones químicas adicionales. El oligómero puede contener adicionalmente uno de los fotoiniciadores descritos anteriormente en forma copolimerizada.

El oligo(met)acrilato tiene preferiblemente una viscosidad cero a 23°C de menos de 5000 Pa s, preferiblemente menos de 3000 Pa s, de manera particularmente preferida menos de 1000 Pa s.

Los poli(met)acrilatos y los oligo(met)acrilatos se pueden preparar por copolimerización de los componentes monoméricos, opcionalmente incluyendo el fotoiniciador copolimerizable, utilizando los iniciadores de polimerización habituales y opcionalmente reguladores, en cuyo caso se lleva cabo la polimerización a temperaturas habituales en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o en solución. Los oligo(met)acrilatos se preparan de tal manera que mediante medidas adecuadas que limiten el peso molecular se asegure que su valor K sea menor o igual a 20.

Los pesos moleculares bajos se generan particularmente, por ejemplo, mediante el uso de reguladores de peso molecular o mediante el uso de disolventes reguladores de peso molecular tales como isopropanol u o-xileno. También son adecuadas las polimerizaciones a temperaturas superiores a 100°C y/o con bajos contenidos de sólidos. Alternativamente, también se pueden obtener oligo(met)acrilatos mediante polimerización en masa a alta temperatura bajo presión, como se describe en el documento WO 03/066704.

Los poli(met)acrilatos y los oligo(met)acrilatos se preparan preferiblemente mediante polimerización en emulsión en agua o mediante polimerización de los monómeros en disolventes orgánicos, en particular en disolventes orgánicos con un intervalo de ebullición de 50 a 150 °C, preferiblemente de 60 a 120 °C utilizando las cantidades habituales de iniciadores de polimerización, que en general se encuentran entre 0,01 y 10, en particular entre 0,1 y 4% en peso, referido al peso total de los monómeros. Los polímeros se pueden preparar a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 70 a 120 °C y presiones de 0,1 a 100 bares (absolutos), preferiblemente de 0,3 a 10 bares, en presencia de 0,01 a 10% en peso de peróxidos o iniciadores azoicos como iniciadores de polimerización, con respecto a los monómeros y en presencia de 0 a 200% en peso de disolventes inertes, preferiblemente 5 a 25% en peso, con respecto a los monómeros, es decir mediante polimerización en solución o en masa. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a un vacío creciente, por ejemplo, reduciendo la presión de la presión normal (1 bar) a 500 mbares (absolutos). Los disolventes son, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, nitrilos como acetonitrilo y benzonitrilo o mezclas de los disolventes mencionados. En una forma de realización preferida, el disolvente para la polimerización es una o más cetonas con un punto de ebullición por debajo de 150°C a presión normal (1 bar).

Ejemplos de iniciadores de polimerización son compuestos azoicos, peróxidos de cetona y peróxidos de alquilo; por ejemplo, peróxidos de acilo tales como peróxido de benzoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de didecanoílo, peróxido

de isononanoílo, ésteres de alquilo tales como perpivalato de terc-butilo, per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, per-maleinato de terc-butilo, per-isononanoato de terc-butilo, per-benzoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di-terc-butilo y peroxodicarbonatos. Además, como iniciadores se pueden utilizar iniciadores azoicos tales como, por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (metil isobutirato) o 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo).

Para llevar a cabo la polimerización, en particular para preparar los oligómeros, también pueden añadirse a la mezcla de reacción compuestos que reducen el grado de polimerización, los denominados reguladores de polimerización, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros a polimerizar. Son adecuados, por ejemplo, compuestos con un grupo tiol, por ejemplo, mercaptanos tales como mercaptoetanol, terc-butilmercaptano, ácido mercaptosuccínico, tioglicolato de etilhexilo, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o dodecilmercaptano.

Después de la polimerización en solución, los disolventes se pueden separar opcionalmente a presión reducida, en cuyo caso se opera a temperaturas elevadas, por ejemplo, en el intervalo de 100 a 150 °C. A continuación, los polímeros se pueden utilizar sin disolvente (contenido de disolvente preferiblemente inferior al 2% en peso, con respecto a la composición total), es decir, en estado fundido.

El adhesivo termofusible según la invención tiene preferentemente una viscosidad cero a 130°C inferior a 100 Pa s. Se utiliza en forma fundible sin disolventes. El disolvente relacionado con la preparación puede eliminarse previamente mediante métodos adecuados, preferiblemente hasta un contenido residual inferior al 0,5% en peso, con respecto al contenido de sólidos.

El adhesivo termofusible puede contener los aditivos habituales tales como, por ejemplo, resinas, plastificantes, antioxidantes, reticulantes, etc.

Para preparar los revestimientos, los adhesivos piezosensibles termofusibles se aplican como una masa fundida a los materiales a revestir, por ejemplo, sustratos para cintas adhesivas o etiquetas, en cuyo caso la superficie está al menos parcialmente revestida con un adhesivo según la invención. El adhesivo piezosensible termofusible se puede aplicar como masa fundida, es decir generalmente a temperaturas de 50 a 160 °C, preferiblemente de 80 a 150 °C o superiores a 100 °C. La cantidad de aplicación del adhesivo piezosensible asciende preferentemente a 10 hasta 100 g/m², de forma particularmente preferida 20 a 70 g/m². Los espesores de capa son, por ejemplo, de 2 a 100 micrómetros, preferiblemente de 10 a 80 o de 20 a 70 micrómetros.

Como soportes se toman en consideración papel o películas de polímero, por ejemplo, de poliéster, poliolefinas, particularmente polietileno o polipropileno, PVC, celulosa o poliacetato.

El adhesivo termofusible reticulable por radiación según la invención se irradia con radiación de alta energía, preferiblemente luz-UV, en particular radiación UV-C (200-280 nm), después de la aplicación sobre el soporte, de modo que tiene lugar una reticulación. En general, los sustratos revestidos se colocan en una cinta transportadora y la cinta transportadora pasa por una fuente de radiación, por ejemplo, una lámpara UV. El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración y la intensidad de la irradiación. La energía de radiación total es preferiblemente de 100 a 1500 mJ/cm² del área irradiada. Como radiadores de UV pueden utilizarse los radiadores habituales, por ejemplo, lámparas de mercurio de media presión con una potencia de radiación de 80 a 240 vatios/cm.

Para la fabricación de etiquetas adhesivas piezosensibles, el adhesivo piezosensible también se puede aplicar, por ejemplo, en una aplicación de transferencia a sustratos como papel o películas de polímero, primero aplicándolo e irradiándolo a materiales de sustrato revestidos con adhesivo, por ejemplo, papel siliconado, y luego laminándolo sobre papel, por ejemplo. Una vez que se ha despegado el papel siliconado, la capa adhesiva piezosensible se puede irradiar de nuevo opcionalmente. Los adhesivos piezosensibles pueden modificarse y/o prepararse de forma convencional.

De esta manera se pueden fabricar artículos adhesivos, en particular artículos adhesivos con propiedades adhesivas piezosensibles. El adhesivo termofusible según la invención es un material que, en particular después de la reticulación por irradiación, presenta propiedades adhesivas piezosensibles. Un adhesivo piezosensible es un adhesivo viscoelástico cuya película fraguada permanece permanentemente pegajosa y capaz de adherirse en estado seco se seca a temperatura ambiente (20 °C).

Los artículos adhesivos preferidos son etiquetas adhesivas, cintas adhesivas y películas autoadhesivas. Se prefieren particularmente las cintas adhesivas. Por lo tanto, también son objeto de la invención cintas adhesivas que, en una o ambas caras de un material de soporte similar a una cinta, tienen un revestimiento con un adhesivo termofusible reticulado por radiación según la invención. El material de soporte se selecciona preferiblemente de polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.

También es objeto de la invención el uso del poli(met)acrilato para la fabricación de adhesivos, preferiblemente como adhesivo piezosensible para la fabricación de etiquetas adhesivas, cintas adhesivas, emplastos, vendas y películas autoadhesivas.

También son objeto de la invención artículos adhesivos piezosensibles, en cuyo caso se recubre al menos parte de la superficie de un sustrato con al menos un adhesivo piezosensible termofusible descrito anteriormente.

Los adhesivos de acuerdo con la invención se distinguen por el hecho de que tienen resistencias al cizallamiento particularmente altas sobre acero a temperatura ambiente y todavía muestran buenas resistencias al pelado sobre acero.

Ejemplos

Materias primas:

PEMA	metacrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il) etilo
PEA	acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il) etilo
10 Acrilato de heonona	acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il) etilo
UMA	metacrilato de 2-(2-oxoimidazolidin-1-il) etilo (metacrilato de ureido)
MEK	metiletilcetona

FI - Monómero fotoiniciador:

Fotoiniciador polimerizable (solución al 35% en MEK) de fórmula F-1, donde R1 es una cadena de C4, R2 es hidrógeno y R3 es un grupo fenilo.

Ejemplo 1 con PEMA

En un aparato de polimerización que consiste en un reactor de vidrio, condensador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se colocan 215 g de MEK en una corriente suave de nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se añaden 51,1 g de una mezcla de monómeros constituida por 745 g de acrilato de n-butilo, 212 g de PEMA, 14,3 g de monómero fotoiniciador FI (al 35% en MEK) y 50 g de ácido acrílico. Después de alcanzar de nuevo 80°C, se añaden 9,4 g de una solución inicial de 26,6 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) y 161,1 g de MEK y se polimeriza durante 3 minutos. A continuación, se añaden durante 3 horas los 970,9 g restantes de mezcla de monómeros y 178,4 g de solución de partida. A continuación, se aumenta la temperatura a 90°C y se añade una solución de 3,2 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) en 24,4 g de MEK en 30 minutos. A continuación, se aplica vacío y el disolvente se elimina por destilación a un máximo de 135°C y menos de 50 mbares. A continuación, se desgasifica con agitación lenta durante 1 hora a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en una taza de PP.

Valor K (1% en THF): 43

Viscosidad cero a 130°C: 89 Pa s,

Ejemplo 2 con PEA

En un aparato de polimerización que consiste en un reactor de vidrio, condensador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se colocan 70 g de MEK en una corriente suave de nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se añaden 35,5 g de una mezcla de monómeros constituida por 521 g de acrilato de n-butilo, 140 g de PEA, 10 g de monómero fotoiniciador FI (al 35% en MEK) y 35 g de ácido acrílico. Después de alcanzar de nuevo 80°C, se añaden 6 g de una solución inicial de 7,5 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) y 12,7 g de MEK y se polimerizan durante 3 minutos. Después se agregan los 671,2 g restantes de la mezcla de monómeros y 114,2 g de solución de partida durante 3 horas. A continuación, se aumenta la temperatura a 90°C y se añade una solución de 2,24 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) en 17 g de MEK durante 30 minutos. A continuación, se aplica vacío y el disolvente se elimina por destilación a un máximo de 135°C y menos de 50 mbares. A continuación, se desgasifica la mezcla con agitación lenta durante 1 hora a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en una taza de PP.

Valor K (1% en THF): 41

Viscosidad cero a 130°C: 55 Pa s,

Ejemplo 3 con acrilato de heonona

En un aparato de polimerización que consiste en un reactor de vidrio, condensador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se colocan 215 g de MEK en una corriente suave de nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se añaden 50,28 g de una mezcla de monómeros constituida por 747 g de acrilato de 2-etilhexilo, 200 g de acrilato de heonona, 8,57 g de monómero fotoiniciador FI (al 35% en MEK) y 50 g de ácido acrílico. Después de alcanzar de nuevo 80°C, se añaden 8,39 g de una solución inicial de 6,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) y 161,1 g de MEK y se polimeriza durante 3 minutos. A continuación, se añaden durante 3 horas los 955,3 g restantes de mezcla de monómeros y 159,4 g de solución de partida. A continuación, se aumenta la temperatura a 90°C y se añade una solución de 3,2 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) en 24,4 g de MEK en 30 minutos. A

continuación, se aplica vacío y el disolvente se elimina por destilación a un máximo de 135°C y menos de 50 mbares. A continuación, se desgasifica la mezcla con agitación lenta durante 1 hora a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en una taza de PP.

Valor K (1% en THF): 49,1

5 Viscosidad cero a 130°C: 83,3 Pa s

Ejemplo 4 con UMA (no se reivindica)

En un aparato de polimerización que consiste en un reactor de vidrio, condensador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se colocan 371 g de MEK en una corriente suave de nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se añaden 40,4 g de una mezcla de monómeros formada por 556 g de acrilato de 2-etilhexilo, 200 g de UMA (al 40% en acrilato de 2-etilhexilo), 11,43 g de monómero fotoiniciador FI (al 35% en MEK) y 40 g de ácido acrílico. Una vez alcanzados de nuevo 80°C, se añaden 7,91 g de una solución inicial de 18,3 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) y 140 g de MEK y se polimeriza durante 3 minutos. A continuación, se añaden los 767 g restantes de mezcla de monómeros y 150,2 g de solución de partida en el transcurso de 3 horas. A continuación, se aumenta la temperatura a 90°C y se añade una solución de 2,6 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) en 19,5 g de MEK durante 30 minutos. A continuación, se aplica vacío y el disolvente se elimina por destilación a un máximo de 135°C y menos de 50 mbares. A continuación, se desgasifica la mezcla con agitación lenta durante 1 hora a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en una taza de PP.

Valor K (1% en THF): 30,2

Viscosidad cero a 130°C: 33,4 Pa s

Ejemplo 5: acrilato de morfolinoetilo (ejemplo comparativo)

En un aparato de polimerización que consiste en un reactor de vidrio, condensador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno, se colocan 200 g de MEK en una corriente suave de nitrógeno y se calienta a 80 °C. Se añaden 50,5 g de una mezcla de monómeros constituida por 745 g de acrilato de n-butilo, 200 g de acrilato de morfolinoetilo, 14,3 g de monómero fotoiniciador FI 1484 (al 35% en MEK) y 50 g de ácido acrílico. Después de alcanzar de nuevo 80°C, se añaden 2,24 g de una solución de partida de 1,87 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) y 42,9 g de MEK y se polimerizan durante 3 minutos. A continuación, se añaden los 958,8 g restantes de mezcla de monómeros y 42,5 g de solución inicial durante 3 h. A continuación, se aumenta la temperatura a 90°C y se añade una solución de 3,2 g de perpivalato de terc-butilo (al 75% en aceite mineral) en 24,4 g de MEK durante 30 minutos. A continuación, se aplica vacío y el disolvente se elimina por destilación a un máximo de 135°C y menos de 50 mbares. A continuación, se desgasifica la mezcla con agitación lenta durante 1 hora a 135°C y al mejor vacío. La masa fundida se escurre en una taza de PP.

Valor K; 1% en THF: 39

Viscosidad cero a 130°C: 44 Pa s,

Medición de viscosidad cero

35 La viscosidad cero es el valor límite de la función de viscosidad a velocidades de cizallamiento infinitamente bajas. Se mide con un reómetro Anton Paar MCR 100 (software de evaluación US 200) en geometría placa/placa. Las muestras se miden en cizallamiento oscilatorio con una pequeña amplitud de cizallamiento del 10%. Temperatura 130°C (o como se indique), rampa de frecuencia angular log 100-0,11/s, espacio de medición 0,5 mm, evaluación según Carreau-Gahleitner I, diámetro del punzón 25 mm.

Pruebas de aplicación industrial:

Los adhesivos piezosensibles se aplicaron con cuchilla sobre una película de PET siliconizada con una cantidad de aplicación de 60 g/m² y se irradiaron con luz-UVC. A continuación, la película se transfiere a una película de PET Hostaphan® RN 36 como soporte. El soporte revestido con adhesivo piezosensible se cortó en tiras de prueba de 25 mm de ancho.

a) Resistencia a pelado (adherencia)

Para determinar la resistencia al pelado, las tiras de prueba de 25 mm de ancho se adhirieron a la superficie de prueba hecha de acero (acero AFERA) o de polietileno y se aplicó un rodillo de 1 kg. A continuación, se sujetó un extremo de la tira de prueba en las mordazas superiores de un aparato de prueba de estiramiento-tracción. La tira adhesiva se retiró de la superficie de prueba a 300 mm/min en un ángulo de 180°; es decir, la tira adhesiva se dobló y se quitó paralelamente a la hoja de prueba y se midió la fuerza requerida para esto. La medida de la resistencia al pelado es la fuerza en N/25 mm, que resulta como valor promedio de cinco mediciones. La resistencia al pelado se determinó 24 horas después de adherir. Después de este tiempo, la fuerza adhesiva se ha desarrollado completamente.

b) Resistencia al cizallamiento (cohesión)

5 Para determinar la resistencia al cizallamiento, las tiras de prueba se pegaron a chapa de acero (acero AFERA) con un área encolada de 12,5 x 12,5 mm, se aplicó una vez un rodillo de 1 kg y luego se cargaron con un peso de 1 kg mientras colgaban. La resistencia al cizallamiento (cohesión) se midió en un clima estándar (23°C; 50% de humedad relativa) y se determinó a 70°C. La medida de la resistencia al cizallamiento es el tiempo en horas hasta que cae el peso. En cada caso se formó el promedio de cinco mediciones.

c) Ensayo S.A.F.T. (resistencia al calor)

10 Las tiras de prueba se pegaron sobre acero AFERA con un área encolada de 25 x 25 mm, 4 veces se aplicó un rodillo de 2 kg y, después de un tiempo de contacto de al menos 16 horas, se cargaron con un peso de 1 kg mientras colgaban. Durante la carga, a partir de 23°C se calentó de forma continua a una velocidad de 0,5°C/min. La temperatura de calentamiento alcanzada cuando el peso cae es una medida de la resistencia térmica del adhesivo. En cada caso se calculó el promedio de tres mediciones.

Los resultados se recopilan en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de las pruebas de aplicación industrial

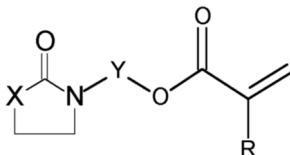
Ejemplo	Dosis ¹⁾ [mJ/cm ²]	Resistencia a pelado [N/25 mm]		Resistencia a cizalla, acero [h]	Prueba de S.A.F.T. [°C]
		24 h acero	24 h PE		
1	10	31,6	4	16	
1	25	32,2	9	443	94
1	65	20,8	9,7	512	100
3	25	26,8	5,5	255	
3	65	25,1	6,0	202	
5 comparativo	65	22,5	7,5	41	

¹⁾ dosis de radiación de UV-C

15 Los resultados muestran que la resistencia al cizallamiento medida en un área pequeña muestra un valor alto y la resistencia al pelado (desprendimiento) en acero es superior a 20 N/25 mm incluso a altas dosis de radiación.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termofusible que contiene al menos un poli(met)acrilato formado a partir de
 (a) al menos un monómero M1 seleccionado de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C18, y
 (b) al menos un monómero M2 de fórmula general



en la cual X representa O o CH₂,

Y representa un grupo conector orgánico divalente, preferiblemente una cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, con 2 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpida por átomos de O, N o S, y

R representa H o metilo,

y opcionalmente otros monómeros diferentes de los monómeros M1 y M2.

2. Adhesivo termofusible según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato está formado por

(a) los monómeros M1, en al menos 50% en peso con respecto a la suma de todos los monómeros, y

(b) los monómeros M2, en al menos un 0,1% en peso, con respecto a la suma de todos los monómeros,

y en donde el poli(met)acrilato tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual a 10 °C, preferiblemente de -60 a + 10 °C; y la temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría de barrido diferencial (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio") al evaluar la segunda curva de calentamiento a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

3. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** Y representa un grupo alquileo lineal de 2 a 6 átomos de carbono.

4. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el monómero M2 se selecciona entre acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il) etilo, acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il) etilo, metacrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il) etilo y metacrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il) etilo o mezclas de estos monómeros.

5. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo termofusible puede reticularse por radiación, en donde el adhesivo termofusible contiene al menos un fotoiniciador y el fotoiniciador se encuentra presente como aditivo que no está enlazado al poli(met)acrilato y/o el fotoiniciador está copolimerizado con el poli(met)acrilato, teniendo el poli(met)acrilato reticulable por radiación una temperatura de transición vítrea menor o igual a 10 °C, preferiblemente de -60 a + 10 °C, antes de la reticulación.

6. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato tiene un valor K de al menos 20, preferiblemente de 30 a 80; y el valor de K se mide en una solución al 1 % en tetrahidrofurano a 21 °C.

7. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato está formado en al menos un 50 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C4 a C10, preferiblemente seleccionados entre acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

8. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación puede reticularse mediante irradiación con luz-UV.

9. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado porque** el fotoiniciador está copolimerizado en el poli(met)acrilato en forma de un fotoiniciador copolimerizable, etilénicamente insaturado, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso.

10. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado porque** el fotoiniciador, en forma no polimerizada, presenta la estructura general



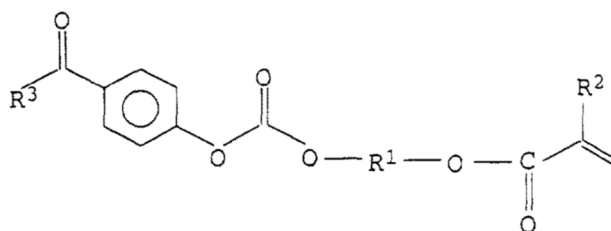
en la cual

A es un residuo orgánico monovalente que tiene un grupo fenona,

X es un grupo éster seleccionado de -O-C(=O)-, -C(=O)-O- y -O-C(=O)-O-,

y B es un residuo orgánico monovalente que contiene un grupo polimerizable por radicales libres, etilénicamente insaturado.

11. Adhesivo termofusible según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el fotoiniciador, en forma no polimerizada, tiene la estructura general



5 en la cual R¹ representa un residuo orgánico divalente con hasta 30 átomos de carbono, R² es un átomo de H o un grupo metilo y R³ representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido o representa un grupo alquilo de C1-C4.

12. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo termofusible contiene al menos un poli(met)acrilato, en donde el poli(met)acrilato, además de los monómeros M1 y M2, está formado por al menos un monómero con grupos polares; en donde los grupos polares se seleccionan entre grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos amida, grupos uretano, grupos urea, grupos piperidinilo, grupos piperazinilo, grupos morfolinilo, grupos imidazolilo y combinaciones de dos o más de los grupos mencionados.

13. Adhesivo termofusible según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polímero de poli(met)acrilato está formado en el 0,1 al 30 % en peso, preferiblemente en el 0,3 al 25 % en peso, por los monómeros con grupos polares.

14. Adhesivo termofusible según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el adhesivo termofusible contiene al menos un poli(met)acrilato, y el poli(met)acrilato está formado por

(a1) al menos el 60 % en peso de al menos un monómero M1, que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de propilheptilo y mezclas de los mismos y

(a2) del 0,5 al 15 % en peso de monómeros con grupos polares, en donde los grupos polares se seleccionan entre grupos de ácido carboxílico,

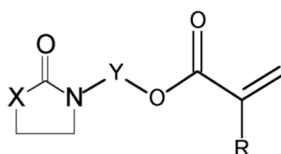
(b) del 0,2 al 25 % en peso de monómeros M2, seleccionados de (met)acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo y (met)acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il)etilo y mezclas de estos monómeros y

(c) del 0,05 al 5 % en peso de al menos un fotoiniciador copolimerizable, etilénicamente insaturado.

15. Poli(met)acrilato, adecuado para un adhesivo termofusible, y el poli(met)acrilato está formado por

(a) al menos un monómero M1 seleccionado de (met)acrilatos de alquilo de C1 a C18, y

(b) al menos un monómero M2 de fórmula general



en la cual X representa O o CH₂,

Y representa un grupo conector orgánico divalente, preferiblemente una cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, con 2 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpida por átomos de O, N o S, y

R representa H o metilo,

y al menos un fotoiniciador copolimerizado en el poli(met)acrilato.

16. Poli(met)acrilato según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato está formado por

(a1) al menos el 60 % en peso de al menos un monómero M1, que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de propilheptilo y mezclas de los mismos y

(a2) del 0,5 al 15 % en peso de monómeros con grupos polares, en donde los grupos polares se seleccionan entre grupos de ácido carboxílico,

(b) del 0,2 al 25 % en peso de monómeros M2, seleccionados de (met)acrilato de 2-(2-oxooxazolidin-3-il)etilo y (met)acrilato de 2-(2-oxopirrolidin-1-il)etilo y mezclas de estos monómeros y

(c) del 0,05 al 5 % en peso de al menos un fotoiniciador copolimerizable, etilénicamente insaturado.

17. Uso del poli(met)acrilato según una de las dos reivindicaciones anteriores para la preparación de adhesivos, preferiblemente como adhesivo piezosensible para la fabricación de etiquetas adhesivas, cintas adhesivas, emplastes, vendas y láminas autoadhesivas.

5 18. Artículo adhesivo piezosensible, en el que al menos una parte de la superficie de un sustrato está revestida con al menos un adhesivo termofusible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.