



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 303 592**

51 Int. Cl.:
C09J 153/00 (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03730141 .3**
86 Fecha de presentación : **30.05.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1633829**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Masa autoadhesiva y artículos autoadhesivos con poliacrilato y su correspondiente método de tratamiento de fusión en caliente.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2008

73 Titular/es: **tesa AG.**
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

72 Inventor/es: **Husemann, Marc y**
Zöllner, Stephan

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 303 592 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).

ES 2 303 592 T3

DESCRIPCIÓN

Masa autoadhesiva y artículos autoadhesivos con poliacrilato y su correspondiente método de tratamiento de fusión en caliente.

5 El presente invento hace referencia a masas autoadhesivas bien cohesionadas, así como a artículos autoadhesivos elaborados con éstas, especialmente cintas y láminas adhesivas. El invento hace referencia a un método modificado de tratamiento de fusión en caliente.

10 Debido a las especificaciones medioambientales cada vez más exigentes y a las restricciones económicas, actualmente se tiende a fabricar masas autoadhesivas sin disolvente o sólo con cantidades reducidas. La forma más fácil de alcanzar este objetivo es a través de la tecnología de fusión en caliente. Una ventaja adicional de esta tecnología es la reducción del tiempo de producción. Las instalaciones de fusión en caliente pueden laminar las masas adhesivas con mayor rapidez sobre soportes o papel antiadhesivo, y ahorrar así tiempo y dinero.

15 Para la fabricación de fusión en caliente de acrilato se polimerizan monómeros de acrilato en una disolución de forma convencional y luego se separa el disolvente mediante un proceso de incremento de la concentración en la extrusora.

20 Sin embargo, la tecnología de fusión en caliente establece unas exigencias muy elevadas respecto a las masas adhesivas. Para usos de alto valor industrial, se prefieren especialmente los poliacrilatos, dado que éstos son transparentes y resistentes a la intemperie. Además de estas ventajas, estas masas adhesivas de acrilato también deben ajustarse a unos requisitos muy estrictos en lo que respecta a la resistencia al cizallamiento. Esto se consigue mediante poliacrilato con elevado peso molecular, alta polaridad y la consiguiente reticulación eficiente.

25 No obstante, las masas adhesivas de alta polaridad y resistentes al cizallamiento presentan el inconveniente de que no son adecuadas para el proceso de extrusión por fusión en caliente, dado que se requieren altas temperaturas y con el cizallamiento disminuye el peso molecular. Debido a la alta polaridad y el elevado peso molecular, estas masas adhesivas sólo presentan una fuerza de adhesión reducida y una pegajosidad relativamente baja. Por eso se procesan con mayor facilidad los poliacrilatos con comonómeros relativamente no polares y con un peso molecular medio reducido. Pero aquí se presenta el problema de la cohesión muy reducida (resistencia al cizallamiento).

30 Las patentes holandesas 6.606.711 y 7.009.629 revelan el principal procesamiento de fusión en caliente acrílica. En cierta medida, la cohesión se incrementa por medio de una reticulación de rayos ultravioleta sobre el soporte. Por ejemplo, Guse *et al.* (DE-2.743.979 (1977)) polimerizaron acrilatos benzoicos como comonómeros en la fusión en caliente a base de acrilato y los reticularon directamente sobre el soporte después del recubrimiento con rayos ultravioleta. En la patente US-5.073.611 Rehmer *et al.* muestran una forma parecida para la fabricación y el procesamiento de fusión en caliente a base de acrilato. Aquí se incorporó el benzofenon y el acetofenon como fotoiniciador acrilizado en la cadena de polímero de acrilato y, a continuación, se reticularon con rayos ultravioleta.

40 Un método adicional para una reticulación eficiente del autoadhesivo de acrilato es la copolimerización de acrilatos con grupos de presión de electrones. Éstos estabilizan los radicales procedentes del proceso de reticulación y así alcanzan grados de reticulación elevados tras la correspondiente radiación con rayos ultravioleta o endurecimiento por haz de electrones (ESH). Algunos ejemplos son los tetrahidrofuriacrilatos empleados por Rehmer *et al.* [EP-343.467-B1 (1989)], monómeros que contienen aminas terciarias [Ang. *et al.* en WO-96/357.25 (1995)] y N-butilacrilamida como monómero [US-5.194.455, Massow *et al.* (1990)].

45 Esta es la tendencia, por ejemplo, de los adhesivos por fusión de poliacrilato reticulables por haz de electrones (ES), que pueden lograrse con una alta cohesión, pero para una reticulación eficiente se precisan dosis de radiación de electrones relativamente altas, que puede volver a dañar la línea de liberación o el material de soporte de la cinta autoadhesiva. Además, se alcanza una alta eficiencia con la reticulación por haz de electrones con poliacrilatos con pesos moleculares medios elevados.

50 Asimismo, debido al alto porcentaje de NTBAM se da un incremento de la temperatura de transición vítrea, pero también aumenta la viscosidad de fluido para el proceso de fusión en caliente. Por este motivo, el NTBAM puede utilizarse para la reticulación sólo en cierta medida para el incremento de la temperatura de transición vítrea y para la reducción de las dosis de endurecimiento por haz de electrones.

55 Debido a ello el invento se centra en el objetivo de obtener las masas autoadhesivas de poliacrilato con la más alta resistencia al cizallamiento y con una viscosidad de fluido lo suficientemente baja para un procesamiento de fusión en caliente para artículos autoadhesivos que muestran al mismo tiempo una buena cohesión y pueden endurecerse con precaución.

60 Sorprendentemente se descubrió que el revestimiento de las masas de poliacrilato adhesivas que contienen NTBAM incrementa la resistencia al cizallamiento y permite una reducción de las dosis de endurecimiento por haz de electrones. Durante el proceso de fusión en caliente, la viscosidad de fluido de las masas autoadhesivas de acuerdo con el presente invento permanece suficientemente inalterada por el revestimiento con las sales metálicas.

ES 2 303 592 T3

National Starch, en la patente US-4.354.008; y Rohm y Hass, en la patente US-4.360.638, describen el revestimiento de las masas autoadhesivas de acrilato con sales univalentes y bivalentes y revelan el efecto quelante reversible de sales metálicas en combinación con beta-hidroxipropilo (meta)acrilato éster (National Starch) y ácidos arílicos o-metoxi-sustituídos. A través de las sales metálicas, a altas temperaturas disminuye la viscosidad de fluido y se incrementa la resistencia al cizallamiento a temperatura ambiente. Sin embargo, en ambos casos la resistencia al cizallamiento es relativamente pequeña, dado que las masas adhesivas descritas no están previstas para una reticulación con rayos ultravioleta o con endurecimiento por haz de electrones, que también incrementa la cohesión de una masa de contacto adhesiva a altas temperaturas.

El invento se basa en el conocimiento de que la fabricación de una masa autoadhesiva de acrilato con una alta resistencia al cizallamiento y adecuada para el proceso de fusión en caliente resulta ventajosa por el hecho de que esta masa adhesiva contiene NTBAM como componente de presión de electrones y para el efecto sinérgico contiene simultáneamente una sal metálica univalente o bivalente como reactivo quelante. A través de los componentes de presión de electrones, la NTBAM facilita el endurecimiento por haz de electrones sobre el soporte. Las sales metálicas provocan un incremento de la temperatura de transición vítrea dinámica y la resistencia al cizallamiento, pero también reducen la dosis de endurecimiento por haz de electrones necesaria para una reticulación óptima. A continuación se describen detalladamente las características de este procedimiento.

Este invento comprende el revestimiento de masas autoadhesivas de acrilato que contienen NTBAM, especialmente fusión en caliente, con sales univalentes o bivalentes.

De acuerdo con el invento, las masas autoadhesivas contienen al menos un 50% de polímeros con la siguiente composición, donde los polímeros se generan a través de una polimerización radicalica libre o controlada:

(A) Ácidos acrílicos y derivados de ácidos metacrílicos con un porcentaje del 42-96,5 del porcentaje en peso.



Donde $\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}_2 =$ una cadena de alquilo con átomos C 1-20.

(B) Enlaces de vinilo, acrilato, metacrilato con al menos un grupo de ácido carbónico con un porcentaje del 0,5 al 8 del porcentaje en peso.

(C) Enlaces de vinilo con grupos funcionales, como grupos hidroxis, grupos de ácidos sulfónicos, grupos ésteres, grupos anhídridos, grupos epoxis, fotoiniciadores, grupos amidas, con aromas, con compuestos aromáticos, compuestos heteroaromáticos, heterociclos, éteres, etc. con un porcentaje del 0-30 del porcentaje en peso,

(D) N-terc-butylacrilamido con un porcentaje del 3-20 del porcentaje en peso;

así como la adición efectiva de una de las sales metálicas univalentes o bivalentes solubles en el correspondiente polímero.

Las sales metálicas univalentes o bivalentes comprenden también óxidos, hidróxidos o alcóxidos. Se prefiere especialmente que las sales procedan de los grupos I A, II A, II B, I B y IV B del sistema periódico y se añadan preferentemente al porcentaje correspondiente de ácidos carbónicos molares en proporciones de 1:5 a 5:1 del polímero.

En un caso típico se añaden al poliácrlato de un 0,25 hasta un máximo de 8 del porcentaje en peso, mientras que el ámbito preferente se sitúa entre un 3 y un 6 del porcentaje en peso.

Como metales se prefiere emplear litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, titanio, zinc, circonio, bario, cadmio y estroncio, donde las sales metálicas se utilizan como óxidos, hidróxidos, alcóxidos o sales básicas, ácidas o neutrales y donde debe cumplirse el requisito fundamental de la solubilidad en los respectivos polímeros.

Otros ejemplos de sales que pueden emplearse de acuerdo con el invento son las sales orgánicas, como el acetato de zinc y el citrato de magnesio. Como contraiones orgánicos adicionales pueden utilizarse glutamatos, formiatos, carbonatos, silicatos, glicoatos, octoatos, gluconatos, oxilatos y lactatos.

Como enlaces metálicos preferentes se emplean cloruro de zinc (II), yoduro de potasio y bromuro de calcio (II).

Los monómeros para la generación de las masas autoadhesivas se prefieren para su selección para que los polímeros resultantes se puedan emplear como masas autoadhesivas a temperatura ambiente o a altas temperaturas, especialmente de forma que los polímeros resultantes tengan características autoadhesivas según el *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology* de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

En una interpretación adicional del invento, la composición del comonomero se selecciona de forma que las masas autoadhesivas puedan activarse mediante el calor.

ES 2 303 592 T3

En una forma de realización muy preferente se utilizan acrilmonómeros o metacrilmonómeros como monómero (A), que se componen de ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos con grupos de alquilo de 4 a 14 átomos C, preferentemente comprendidos entre 4 y 9 átomos C. Algunos ejemplos específicos, sin tener que limitarse a esta enumeración, son metacrilato, metilmetacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, n-butilmetacrilato, n-pentilacrilato, n-hexilacrilato, n-heptilacrilato, n-octilacrilato, n-octilmetacrilato, n-nonilacrilato, laurilacrilato, estearilacrilato, benilacrilato y sus isómeros ramificados, por ejemplo, isobutilacrilato, 2-etilhexilacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, isooctilacrilato e isooctilmetacrilato.

Otras clases de enlaces son acrilatos monofuncionales y metacrilatos de cicloalquilalcoholes puenteados, compuestos de al menos 6 átomos C. Los cicloalquilalcoholes también pueden sustituirse. Algunos ejemplos específicos son ciclohexilmetacrilato, isobornilacrilato, isobornilmetacrilato y 3,5-dimetiladaman-tilacrilato.

En una forma de realización preferente se emplean ácidos acrílicos y metacrílicos como monómeros (B). Algunos ejemplos son los ácidos itacónicos, β -ácidos acrilóilosipropiónicos, ácidos tricloracrílicos, ácidos fumáricos, ácidos crotónicos, ácidos aconíticos, ácidos dimetilacrílicos o ácidos acéticos de vinilo, entre otros.

En una forma de realización se emplean como monómeros (C) enlaces de vinilo, acrilato y/o metacrilato, que llevan grupos polares como restos de carboxil, ácidos sulfónicos y fosfónicos, restos de hidroxil, lactama y lactona, amido de N-sustituido, amina de N-sustituido, restos de carbamato, epoxil, tiol, alcoxi y cianógeno, éter, halogenuro o similares.

Los monómeros básicos moderados son, por ejemplo, amidas N,N-dialquilosustituidos, por ejemplo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetilmetacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilactama, dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamido, entre otros.

Otros ejemplos preferentes como monómeros (C) son hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, alilalcohol, hidruros de ácido maleico, hidruros de ácido itacónico, glicerildimetacrilato, fenoxietilacrilato, fenoxietilmetacrilato, 2-butoxietilmetacrilato, 2-butoxietilacrilato, cianoetilmetacrilato, cianoetilacrilato, glicerilmetacrilato, 6-hidroxihexilmetacrilato, tetrahidrofufurilacrilato, entre otros.

En una forma de realización muy preferente se emplean como monómeros (C) éster vinílico, éter vinílico, halogenuro vinílico, enlaces vinílicos con ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Aquí también se indican algunos ejemplos (aunque sin limitarse a ellos) como acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpridina, etilviniléter, vinilcloruro, vinilidencloruro y acrilonitrilo.

Asimismo, en otra forma de realización se emplean fotoiniciadores con un doble enlace copolimerizable. Como fotoiniciadores se consideran adecuados los fotoiniciadores Norrish I y II. Algunos ejemplos son el benzoinacrilato y una benzofenona acrilizada de la empresa UCB (Ebecryl P 36®). En principio, pueden copolimerizarse todos los fotoiniciadores conocidos por los expertos, que pueden reticular el polímero mediante un mecanismo de radicales por radiación ultravioleta. En Fouassier: *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser Verlag, Múnich 1995, aparece una visión general de los fotoiniciadores que pueden emplearse y que pueden funcionalizarse con un enlace doble. Complementariamente pueden mencionarse Carrol *et al.* en *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, Oldring (Ed.), 1994, SITA, Londres.

En otra forma de realización preferente se añaden enlaces copolimerizables (C) a los monómeros (A) y (B), que poseen una alta temperatura de transición vítrea. Se consideran componentes adecuados los enlaces vinílicos aromáticos, como por ejemplo el estireno, donde preferentemente los núcleos aromáticos constan de módulos de entre C_{4-} y C_{18-} y también pueden contener heteroátomos. Ejemplos especialmente preferentes son 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metilestireno, 3,4-dimetoxistireno, 4-ácido benzoico vinílico, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, fenilacrilato, fenilmetacrilato, t-butilfenilacrilato, t-butilfenilmetacrilato, 4-bifenilacrilato y 4-metacrilato, 2-naftilacrilato y 2-metacrilato, así como mezclas de los monómeros, por lo que dicha enumeración no es concluyente.

Para conseguir una temperatura de transición vítrea T_G preferente para una masa autoadhesiva de los polímeros de $T_G \leq 25^\circ\text{C}$, según anteriormente mencionado, se prefieren aquellos monómeros escogidos y la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros ventajosa de forma que según la ecuación Fox (G1) (véase T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc. 1* (1956) 123) se genere el valor T_G deseado para el polímero.

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

Aquí n representa el número de monómeros utilizados; w_n , el porcentaje de masa del monómero correspondiente (peso -%); y $T_{G,n}$, la temperatura de transferencia vítrea del homopolímero de los monómeros correspondientes n en K.

Para la generación de las masas autoadhesivas de poli(met)acrilato se llevan a cabo polimerizaciones radicálicas convencionales de forma ventajosa. Para las polimerizaciones que discurren radicalmente se prefiere emplear sistemas iniciadores que contienen adicionalmente otros iniciadores radicales para la polimerización, especialmente azoiniciadores y peroxoiniciadores que forman radicales que se descomponen térmicamente. No obstante, en principio, los iniciadores para acrilatos habituales conocidos por los expertos se consideran apropiados. En Houben Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E 19a, pp. 60 - 147 se describe la producción de radicales centrados C. Estos métodos se aplican preferentemente de forma análoga.

Algunos ejemplos de fuentes de radicales son los peróxidos, los hidroperóxidos y los enlaces azoicos, y como ejemplos no excluyentes de iniciadores de radicales típicos se mencionan: peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, cumolhidroperóxido, peróxido de ciclohexano, di-t-butilperóxido, azo-di-iso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, di-iso-propil-percarbonato, t-butilperoctato y benzopinacol. En una interpretación muy preferente se emplea como iniciador radical el 1,1'-Azo-bis-(nitrilo de ácido carbónico ciclohexánico) (Vazo 88TM de la empresa DuPont) o azo-di-iso-butironitrilo (AIBN).

Los pesos moleculares medios M_w de las masas autoadhesivas generadas en la polimerización radicálica se escogen muy preferentemente de manera que se sitúen en un ámbito de entre 200.000 y 4.000.000 g/mol; especialmente para el uso adicional como adhesivos de fusión se generan masas autoadhesivas con un peso molecular medio M_w de entre 400.000 y 1.200.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se realiza a través de una cromatografía por exclusión de tamaño (GPC) o través de un espectrometría de masas de desorción/ionización de láser (MALDI-MS).

Sustancialmente, la polimerización puede realizarse en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos con agua. Con esto se pretende que la cantidad de disolventes empleada se mantenga lo más reducida posible. Los disolventes orgánicos apropiados son los alcanos puros (por ejemplo, hexano, heptano, octano, iso-octano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benzol, tolueno, xilol), ésteres (por ejemplo, etilésteres de ácidos acéticos, propilos, butilos o hexilésteres de ácidos acéticos), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, clorobenceno), alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y éter (por ejemplo, dietiléter, dibutiléter) o mezclas de éstos. Las reacciones de polimerización acuosas pueden mezclarse con un codisolvente hidrófilo o que pueda mezclarse con agua para garantizar que la mezcla de reacción durante el movimiento de monómeros se produzca en forma de una fase homogénea. Se seleccionan codisolventes ventajosos para ser empleados en el presente invento a partir de los siguientes grupos, compuestos de alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, amidas, ácidos carbónicos y sales de éstos, ésteres, organosulfidos, sulfóxidos, sulfones, derivados del alcohol, derivados del hidroxietér, aminoalcoholes, quetones y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

En función del volumen y de la temperatura, la polimerización dura entre 2 y 72 horas. Cuanto más alta pueda ser la temperatura de reacción escogida, esto es, cuanto más alta sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, más reducida podrá ser la duración de reacción escogida.

Para iniciar la polimerización, para los iniciadores que se descomponen térmicamente, resulta esencial la entrada de calor. La polimerización para los iniciadores que se descomponen térmicamente puede iniciarse mediante un calentamiento de entre 50 y 160°C, dependiendo del tipo de iniciador.

Para dicha generación puede resultar ventajoso polimerizar sustancialmente las masas autoadhesivas de acrilato. Aquí resulta especialmente apropiada la técnica de prepolimerización. La polimerización se inicia con luz ultravioleta, pero sólo se realiza hasta un volumen reducido, de entre el 10 y el 30%. A continuación, este jarabe de polímero puede soldarse en láminas, por ejemplo (en el caso más fácil, cubitos de hielo) y luego polimerizarse en agua en grandes volúmenes. Entonces, estos pellets pueden emplearse como adhesivos termoplásticos de acrilato, pues para el proceso de fusión se utilizan preferentemente materiales de láminas que sean compatibles con el poli(acrilato).

Otra forma de realización ventajosa para las masas de autoadhesivos de poli(met)acrilato es la polimerización aniónica. En tal caso, como medio de reacción se prefiere el uso de disolventes inertes, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, o también hidrocarburos aromáticos.

En este caso, el polímero vivo se representa por norma general con la estructura $P_L(a)\text{-Me}$, donde Me es un metal del grupo I, por ejemplo, litio, sodio o potasio; y $P_L(A)$ es un polímero creciente de los monómeros de acrilato. La masa molecular del polímero que se genera está controlada por la proporción de la concentración del iniciador respecto a la concentración del monómero. Se consideran iniciadores de la polimerización apropiados, por ejemplo, el n-propilitio, el n-butilitio, el sec-butilitio, el 2-naftilitio, el ciclohexilitio o el octilitio, entre otros. Además, se conocen los iniciadores a base de complejos de samario para la polimerización de acrilatos (*Macromolecules*, 1995, 28, 7886) y que son aplicables en el presente caso.

Asimismo, pueden utilizarse iniciadores disfuncionales, por ejemplo 1,1,4,4-tetrafenilo-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenilo-1,4-dilitio-iso-butano. También pueden emplearse coiniciadores. Entre otros, se consideran apropiados los halogenuros de litio, alcóxidos de metales alcalinos o enlaces de alquilaluminio. En una versión especialmente preferente, los ligandos y los coiniciadores se seleccionan de tal forma que los monómeros de acrilato, por ejemplo, n-butilacrilato y 2-etilhexilacrilato, pueden polimerizarse directamente y deben generarse en el polímero a través de la transesterificación con el alcohol correspondiente.

ES 2 303 592 T3

procedimiento de polimerización en el que se emplean enlaces radicálicas muy especiales, por ejemplo, nitróxidos que contienen fósforo, basados en imidazolidina. En la patente WO 98/440.08-A1 se muestran nitroxilos especiales, basados en morfolinas, piperazinonas y piperazindionas. La patente DE 199.493.52-A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones radicálicas controladas. Los correspondientes desarrollos posteriores de las alcoxiaminas y los correspondientes nitróxidos libres mejoran la eficiencia en la generación de poliacrilatos (Hawker, *Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997*; Husemann, *Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting, 1998, Gold Coast*).

Otro método de polimerización controlado que puede emplearse ventajosamente para sintetizar las masas autoadhesivas de poliacrilato el Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), donde preferentemente se emplean como iniciadores halogenuros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios; mientras que para la abstracción del halogenuro o halogenuros se emplean complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (EP-0-824.111-A1; EP-826.698-A1, EP-824.110-A1; EP-841.346-A1; EP-850.95-A1). Las diferentes posibilidades de la ATRP se describen también en las patentes US-5.945.491-A, US-5.854.364-A y US-5.789.487-A.

Para un ulterior desarrollo, las masas autoadhesivas del invento pueden mezclarse con resinas. Como resinas adhesivas adicionales pueden emplearse sin excepción todas las resinas adhesivas conocidas y descritas en la bibliografía. Por mencionar algunas: resinas de pineno, indeno y colofonio, sus sales y derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados y esterificados, resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, resinas terpénicas y resinas terpenfenólicas, así como resinas hidrocarbonadas C5-, C9- y otras resinas. Pueden emplearse las combinaciones preferentes de ésta y de otras resinas para ajustar las características de la masa adhesiva resultante como se desee. En general, pueden utilizarse resinas (solubles) compatibles con el correspondiente poliacrilato, siendo especialmente indicado en todas las resinas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, resinas hidrocarbonadas con base de monómeros puros, resinas hidrocarbonadas hidrogenadas, resinas hidrocarbonadas funcionales, así como resinas naturales. Todo ello está indicado en la representación del estado de la técnica en *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, de Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

Asimismo, pueden añadirse ablandadores opcionales (medios de plastificación), otros materiales de relleno (por ejemplo, fibras, hollín, óxido de zinc, yeso, bolas de cristal rellenas o huecas, microbolas de otros materiales, ácidos silícicos, silicatos), agentes de nucleación, agentes soplantes, agentes de composición y/o preparados antioxidantes, por ejemplo, en forma de antioxidantes primarios o secundarios o de agentes fotoprotectores.

Adicionalmente, pueden mezclarse reticulantes y promotores de reticulación. Los reticulantes adecuados para la reticulación por haz de electrones son, por ejemplo, acrilatos bifuncionales o multifuncionales. Los reticulantes apropiados son conocidos en el ámbito técnico actual. Como reticulantes pueden emplearse, por ejemplo, SR 610 (empresa Sartomer), PETIA, PETA, Ebecryl 11 (empresa UCB) y otros acrilatos multifuncionales, así como metacrilatos, por ejemplo, el SR 350 de la empresa Sartomer.

Para la generación de cintas autoadhesivas termofusibles los polímeros anteriormente descritos se recubren preferentemente como sistemas "Hot Melt" (es decir, de fusión en caliente). De ahí que para el procedimiento de generación puede resultar necesario separar el disolvente de la masa autoadhesiva. En principio, aquí pueden emplearse todos los procedimientos conocidos por los expertos. Un procedimiento muy preferente es la concentración sobre una extrusora de uno o dos husillos. La extrusora de dos husillos puede accionarse en el mismo sentido o en el sentido opuesto. Preferentemente, el disolvente o el agua se destila por medio de varios niveles de vacío. Además, se calienta en función de la temperatura de destilación del disolvente. Los porcentajes del disolvente restante son preferentes < 1%, más preferentes < 0,5% y muy preferentes < 0,2%. La fusión en caliente se procesa a partir de la fusión.

En un procedimiento preferente se indican las adiciones de sales metálicas poco antes de la concentración o se añaden a la fusión en caliente como sustancias sólidas.

Las masas autoadhesivas de acrilato mezcladas de esta forma se colocan como fusión en caliente sobre un soporte (BOPP, PET, vellón, PVC, etc.) o papel antiadhesivo (glassine, HDPE, LDPE) y, después, para aumentar la cohesión, se reticulan preferentemente con endurecimiento por haz de electrones.

Los dispositivos de radiación típicos que pueden usarse son sistemas de cátodos lineales, sistemas de escaneado, sistemas de cátodos segmentados, siempre y cuando se trate de aceleradores por haz de electrones. En *Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints*, Vol. 1, 1991, SITA, Londres, se puede encontrar una descripción detallada del estado de la técnica y los parámetros de proceso más importantes. Las tensiones de aceleración típicas se sitúan en un ámbito de entre 50 kV y 500 kV, preferentemente 80 kV y 300 kV. Los dispersores utilizados oscilan entre 5 y 150 kGy, especialmente entre 20, preferentemente 25 o 30 y 100 kGy.

Especialmente para el ESH, con la masa autoadhesiva arriba mencionada se necesita una dosis reducida, de manera que también puedan reticularse nuevos productos con un mayor espesor de recubrimiento sobre soportes sensibles al ESH. Así, los papeles antiadhesivos siliconizados se dañan menos a causa del ESH y las fuerzas de la rodadura de cinta autoadhesiva correspondiente permanecen prácticamente constantes. De esta forma pueden generarse Transfer-Tapes (cintas de transferencia) con mucha facilidad.

ES 2 303 592 T3

5 La comprobación de la técnica adhesiva genera un incremento de la cohesión, tanto a temperatura ambiente como a 80°C con dosis ESH simultáneamente más reducidas. Aunque en principio con el deterioro de los ejemplos de realización podría no repetirse, el endurecimiento con ES es altamente recomendable para la generación de cintas autoadhesivas más resistentes al cizallamiento, por lo que puede rebajarse la dosis para el endurecimiento por haz de electrones.

10 Asimismo, con altas dosis de ESH también se mejora la resistencia al cizallamiento de las masas autoadhesivas. Mediante la reducción de la dosis de ESH se minimiza el problema de daños en el revestimiento. De lo contrario, con altas dosis límite en la superficie del papel antiadhesivo se producen daños que impiden la rodadura de la cinta adhesiva. La cinta autoadhesiva no puede usarse si no es ejerciendo una presión muy fuerte. La reducción de la dosis de ESH permite una disminución de las dosis de la superficie límite en el material de soporte, de manera que el revestimiento resulta menos dañado y puede continuar haciendo de material de separación. Este fenómeno también puede observarse en soportes de BOPP y PVC. Los soportes de PVC destiñen mucho si se someten a la radiación por haz de electrones, por lo que aquí también es deseable una reducción de la dosis de ES. Asimismo, con altas dosis de ES, los soportes de BOPP quedan completamente destrozados.

20 Así pues, mediante las medidas conforme al invento, pueden generarse nuevos productos autoadhesivos con base de acrilato, que hasta ahora se obtenían con dificultad o con una baja calidad considerable, por ejemplo, adhesivos fijos con un recubrimiento de masa elevada, superior a 100 g/m². Las masas autoadhesivas conforme al invento muestran una buena cohesión.

25 Los aditivos de sales metálicas también pueden variar. Además de las sales verificadas, también puede usarse gran cantidad de sales diferentes con el mismo efecto, tal como pueden demostrar los expertos en virtud de sus conocimientos en la materia.

30 Asimismo, no sólo resultan apropiadas las masas autoadhesivas de acrilato puras, sino también las masas autoadhesivas mezcladas para su combinación con sales metálicas. Aquí también se observa el efecto del incremento de la cohesión con dosis ESH más reducidas. Las masas autoadhesivas pueden mezclarse con reticulantes, ablandadores, un gran número de resinas y materiales de relleno. Para ello se proporcionan los siguientes ejemplos:

35 A continuación se describe el invento más detalladamente a través de ejemplos, haciendo referencia a las diferentes figuras, que muestran lo siguiente:

Figura 1: Curvas del barrido de temperatura para la determinación de la temperatura de transición vítrea de una masa autoadhesiva de base de poliacrilato adhesivo con y sin revestimiento con sales;

Figura 2: Curvas del barrido de frecuencia para la determinación reométrica de la viscosidad de fluido de una masa autoadhesiva de base de poliacrilato adhesivo con o sin revestimiento de sales.

40 Ejemplos

El objetivo de este invento es generar masas de autoadhesivos de acrilato más resistentes al cizallamiento con dosis de ESH más reducidas para la reticulación sobre el soporte. A tal efecto, en primer lugar se generan diferentes poliacrilatos con propiedades adhesivas. Los polímeros se generan de forma convencional a través de una polimerización por radicales libres en un reactor de vidrio de 2 l. usando acetona como disolvente. Los polímeros presentaban la siguiente composición (tabla 1):

50

Ejemplo	AS [%]	2-EHA [%]	n-BuA [%]	NTBAM [%]	MSA [%]
1	2	44,5	44,5	8	1
2	1	86	0	12	1
3	3	60	30	6	1

65 Todos los porcentajes aparecen como porcentaje en peso

ES 2 303 592 T3

Estos ejemplos 1,2 y 3 contienen un porcentaje relativamente reducido de comonomeros polares, por ejemplo, los ácidos acrílicos. Por tanto, estos polímeros son muy apropiados para el proceso de fusión en caliente, incluso mediante viscosidad de fluido reducida a altas temperaturas. Estos polímeros contienen NTBAM como comonomero. El NTBAM en realidad tiene unas propiedades que oprimen a los electrones y favorecen así la reticulación de ES mediante la estabilización de los radicales. Los ejemplos sintetizados 1-3 se consideran masas adhesivas de salida, por lo que se someten a una comprobación de la técnica adhesiva. Para esta comprobación, con las masas adhesivas se generan muestras de tejido que luego se reticulan completamente con diferentes dosis de ESH con una tensión de aceleración de 230 kV. La capa de la masa autoadhesiva sobre el soporte de papel antiadhesivo fue de 50 g/m² en cada caso. Los métodos de comprobación exactos se describen en el anexo.

Tabla 2						
Ejemplo	Dosis de ESH	Porcentaje de gel	Acero KK [N/cm]	Fisura SSZ	SSZ RT 10 N [min]	SSZ 80 °C 10 N [min]
1*	0 kGy	0 %	5,9	K	35	3
1	20 kGy	26 %	5,2	K	2.025	10
2	20 kGy	21 %	5,3	K	1.650	10
3	20 kGy	25 %	5,0	K	2.580	25
1	30 kGy	55 %	4,8	A	7.200	375
2'	30 kGy	46 %	5,0	K	3.675	145
3'	30 kGy	51 %	4,8	A	5.235	305

El ejemplo 1* pone de manifiesto que para generar una masa adhesiva resistente al cizallamiento resulta esencial un endurecimiento con ES. Con un porcentaje de gel del 0%, esta masa adhesiva deja de funcionar muy rápidamente a los 35 minutos a temperatura ambiente y a los 3 minutos en una prueba de cizallamiento en caliente a 80°C. Además, de la tabla 2 se deduce que con 20 kGy todas las muestras siguen subreticuladas. El porcentaje de gel, con un valor del 21-26%, es relativamente reducido y en las pruebas de cizallamiento, todas las muestras se separan cohesivamente desde la plancha de acero. A temperatura ambiente, se alcanzan duraciones de cizallamiento que oscilan entre 1.650 y 2.580 minutos y con una fuerza de cizallamiento de 10 N. A 80°C, la cohesión disminuye aún más y las pruebas de cizallamiento se separan cohesivamente transcurridos 10-25 minutos. Para un producto más resistente al cizallamiento, la dosis de ESH se incrementa un 50%, de 20 a 30 kGy. Con un porcentaje de gel considerablemente mayor se alcanzan valores de 3.675 a 7.200 a temperatura ambiente. Las duraciones de cizallamiento en las pruebas de cizallamiento en caliente también mejoran, alcanzando de 145 a 375 minutos, pero si los consideramos valores absolutos, aún no son lo suficientemente elevados para una cinta adhesiva muy resistente al cizallamiento.

Para optimizar la situación se mezclan sales con estos ejemplos. Las sales metálicas hacen de coordinadoras entre los grupos de ácidos carbónicos e incrementan la temperatura de transición vítrea del polímero. Este efecto es muy extraño, puesto que con una reticulación de ES normal, la temperatura de transición vítrea dinámica es prácticamente independiente del grado de reticulación. Debido a ello, el incremento debería provocar un desplazamiento hacia la cohesión y reducir la dosis de ESH necesaria para una reticulación óptima. Para comprobar este efecto, en primer lugar se mezcla el ejemplo 1 con diversas cantidades de sales metálicas diferentes y se estudia este efecto reológicamente.

ES 2 303 592 T3

En la tabla 3 se enumeran de nuevo las por separado. Los porcentajes hacen referencia a las cantidades.

5

Tabla 3		
Ejemplo	Porcentaje de cantidad en el ejemplo 1	Sales metálicas
1 Na	3,0	Nal
1 Li	1,8	LiBr
1 Ca	3,9	CaBr ₂
1 Zn	2,8	ZnCl ₂

10

15

20

25 En primer lugar, se realizan barridos de temperatura (véase el método de prueba D) para determinar la temperatura de transición vítrea dinámica de la sustancia de partida del ejemplo 1 y la combinación mezclada con ésta. En la figura 1 se ilustran los resultados:

30 Nal, LiBr y ZnCl₂ como aditivos muestran todos la misma tendencia. Frente al enlace de partida del ejemplo 1, la temperatura de transición vítrea se incrementa en la medida deseada. En función de la sal metálica y del porcentaje de cantidad, los efectos son más o menos fuertes. En cambio, el Ca Br₂ como aditivo tiene un efecto prácticamente opuesto. La temperatura de transición vítrea dinámica disminuye ligeramente respecto al ejemplo 1. Para completar el estudio reológico también se realizaron barridos de frecuencia a 130°C. Aquí debía determinarse la viscosidad de fluido a una temperatura de procesamiento relevante para el proceso de fusión en caliente.

35 Los resultados de estas investigaciones se representan gráficamente en la figura 2.

40 De la figura 2 se deduce que con una temperatura de procesamiento de fusión en caliente de 130°C, la viscosidad de fluido aumenta en prácticamente todos los casos con la adición de sales metálicas. Sin embargo, los efectos son relativamente bajos, especialmente en frecuencias con más de 1 rad/s. La única excepción se produce al añadir ZnCl₂. Sin embargo, debido a la reducida viscosidad de partida del ejemplo 1, todas las mezclas de polímeros son apropiadas para el proceso de fusión en caliente.

45 A continuación, primero se analizan los efectos de la técnica adhesiva de los aditivos en función de la dosis de ESH. Las masas adhesivas se colocan de forma análoga a las masas de partida con 50 g/m² de capa de masa sobre un soporte de papel antiadhesivo siliconado y, a continuación, se reticular con diferentes dosis de ESH. En la tabla 4 se indican los resultados.

50

Tabla 4						
Ejemplo	Dosis de ESH	Porcentaje de gel	Acero KK [N/cm]	Fisura SSZ	SSZ RT [min]	SSZ 80 °C 10 N [min]

55

60

65

ES 2 303 592 T3

1 Li*	0 kGy	0 %	5,8	K	45	3
1 Na	20 kGy	23 %	5,1	K	7.895	745
1 Li	20 kGy	21 %	5,3	K	6.540	515
1 Ca	20 kGy	27 %	4,9	K	8.580	1.835
1 Zn	20 kGy	29 %	5,2	K	10.000+	1.050
1 Na'	30 kGy	49 %	4,8	A	10.000+	1.590
1 Li'	30 kGy	48 %	4,9	A	10.000+	2.035
1 Ca'	30 kGy	52 %	4,7	A	10.000+	10.000+
1 Zn'	30 kGy	54 %	4,9	A	10.000+	2.580

La comparación de las muestras no irradiadas 1Li* con 1* presenta los efectos relativamente reducidos de los aditivos sin endurecimiento con ES. Con un 1,8% de LiBr la masa adhesiva 1 Li* también fracasa, igual de rápido a temperatura ambiente que a 80°C. Por el contrario, si se reticulan las masas adhesivas mezcladas con dosis de ESH de 20 kGy, se alcanzan valores del gel similares a sin el aditivo de la sal metálica (21-29%). Sin embargo, si se observan las duraciones de cizallamiento y se comparan con la tabla 2, puede apreciarse un incremento evidente. Con una dosis de ESH de 20 kGy y porcentajes de gel relativamente bajos (de un 25 %) aquí ya se alcanza un nivel de duración de cizallamiento que coincide con el del ejemplo 1 con una dosis de 30 kGy y un valor de gel del 55%. De esta forma se alcanza el mismo nivel con una dosis de ESH un 50% más baja. En algunos casos (por ejemplo, ZnCl₂), con 20 kGy se alcanzan incluso duraciones significativamente mejores, que coinciden con el nivel de una masa adhesiva resistente al cizallamiento incluso a temperaturas de 80°C. Comparativamente, se irradiaron las masas adhesivas mezcladas con sales metálicas, también con dosis de 30 kGy y se comprobó su técnica adhesiva. Los valores del gel de un 48-54% no muestran ninguna diferencia significativa respecto a la masa adhesiva 1'. Por el contrario, con las duraciones de cizallamiento se volvió a alcanzar un nivel elevado. En concreto, las duraciones de cizallamiento con una fuerza de cizallamiento de 10 N a 80°C mejoraron de nuevo considerablemente.

Los ejemplos 2 y 3 se utilizaron para analizar si este efecto también se aplicaba a otros poliacrilatos. Aquí los estudios se centraron en mezclas con CaBr₂, porque esta sal obtuvo los mejores resultados en las comprobaciones de la técnica adhesiva precedentes. En la tabla 5 se enumeran los porcentajes de peso utilizados:

Ejemplo	Porcentaje de las cantidades en los ejemplos 2+3	Sales metálicas
2Ca	2,0	CaBr ₂
2Ca#	4,0	CaBr ₂
3Ca	5,8	CaBr ₂
3Ca#	2,9	CaBr ₂

ES 2 303 592 T3

Después de la mezcla, las masas adhesivas fueron tratadas de forma análoga al ejemplo 1 mezclado con sales metálicas. Tras la laminación sobre el soporte de papel antiadhesivo siliconado, se reticuló con dosis de 20 y 30 kGy respectivamente y luego se comprobó la técnica adhesiva de estas muestras de tejido. En la tabla 6 se resumen los resultados de estas comprobaciones:

5

Tabla 6						
Ejemplo	Dosis de ESH	Porcentaje de gel	Acero KK [N/cm]	Fisura SSZ	SSZ RT 10 N [min]	SSZ 80 °C 10 N [min]
2 Ca	20 kGy	22 %	5,2	K	3.850	465
2 Ca#	20 kGy	20 %	5,2	K	3.645	450
2 Ca'	30 kGy	52 %	4,8	A	9.890	2.585
2 Ca#'	30 kGy	49 %	4,9	A	10.000+	2.840
3 Ca	20 kGy	25 %	4,9	K	5.030	740
3 Ca#	20 kGy	27 %	4,7	K	6.215	625
3 Ca'	30 kGy	55 %	4,6	A	10.000+	4.565
3 Ca#'	30 kGy	58 %	4,4	A	10.000+	3.870

10

15

20

25

30

35

Si se comparan los resultados con las comprobaciones de la técnica adhesiva de la tabla 2, en general se aprecia una evidente mejora de la resistencia al cizallamiento. Al igual que los resultados del ejemplo 1, se vuelven a medir duraciones de cizallamiento significativamente mejores para los ejemplos 2 y 3 con dosis de ESH reducidas. Incluso si se compara con el nivel de 30 kGy sin adición de sales metálicas, se muestra que con CaBr₂ se alcanza un nivel de duración de cizallamiento por lo menos igual de bueno. Si se comparan las duraciones de cizallamiento en caliente, éstos resultados se doblan (ejemplo 3) o se triplican (ejemplo 2). Así pues, también en los ejemplos 2 y 3 la adición de sales metálicas mejora la resistencia al cizallamiento de las masas autoadhesivas, incluso con dosis de ESH reducidas. Si se incrementa la dosis a 30 kGy, el nivel de duración de cizallamiento también vuelve a aumentar en estos ejemplos.

40

45

Por el contrario, el porcentaje de la cantidad de sal tiene una influencia más bien reducida. De 2Ca a 2Ca# se dobla el porcentaje CaBr₂, pero la influencia en las duraciones de cizallamiento y el porcentaje de gel es relativamente pequeña. El porcentaje de gel baja aproximadamente un 2% y las duraciones de cizallamiento tienen tendencia a deteriorarse. El fallo radica en la inexactitud de la medición. En 3Ca y 3Ca# se produce una situación parecida.

50

En resumen, la adición de sales metálicas facilita la producción de masas autoadhesivas con una alta resistencia al cizallamiento.

55 Métodos de prueba

Para evaluar las características de la técnica adhesiva de las masas autoadhesivas generadas se aplicaron los siguientes métodos de prueba.

60 Resistencia al cizallamiento (Prueba A)

Se colocó una tira de 13 mm de ancho de la cinta adhesiva, después de recubrirla con una lámina de aluminio sobre una superficie lisa de acero, limpiada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación era de 20*13 mm (largo*ancho). A continuación, se presionó con una fuerza de aplicación de 2 kg la cinta adhesiva cuatro veces sobre el soporte de acero. Se fijó 1 kg de peso a la cinta adhesiva, a temperatura ambiente o a 80°C. Las duraciones de cizallamiento medidas se indican en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

65

ES 2 303 592 T3

Prueba de fuerza de adhesión de 180° (Prueba B)

Se colocó sobre planchas de acero una tira de 20 mm de ancho de una masa autoadhesiva de acrilato recubierta de poliéster. La tira autoadhesiva se presionó dos veces sobre el material de base con un peso de 2 kg. Luego se retiró inmediatamente del material de base la cinta adhesiva con 300 mm/min y a un ángulo de 180°. Las planchas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de la medición se indican en N/cm y son el promedio de tres mediciones diferentes. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en condiciones de climatización.

Determinación del porcentaje de gel (Prueba C)

Las muestras de adhesivos, secadas cuidadosamente y sin disolventes, se soldaron en una bolsita de vellón de polietileno (vellón Tyvek). El valor del gel se determina a partir de la diferencia entre los pesos de la muestra antes y después de la extracción con tolueno.

Reología (Prueba D)

Las mediciones se realizaron con el aparato Dynamic Stress Rheometer, de Rheometric. A 25°C, el barrido de frecuencia pasó de 0,1 a 100 rad/s. El barrido de temperatura a 10 rad/s se calculó a una temperatura entre -25°C y 130°C. Todos los experimentos se realizaron colocando las planchas en paralelo.

Cromatografía de permeación en gel GPC (Prueba E)

La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad PD se realizó mediante la cromatografía de permeación en gel. Se empleó THF como eluyente con un porcentaje en volumen de 0,1% en ácido trifluoro acético. La medición se realizó a 25°C. Como precolumna se utilizó PSS-SDV, 5 μ , 10³ A, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplearon las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³, así como 10⁵ y 10⁶ con ID 8,0 mm x 300 mm en cada caso. La concentración de la muestra ascendió a 4 g/l y el caudal a 1,0 ml por minuto. La medición fue conforme a los estándares PPMA.

Para la radiación por haz de electrones, la reticulación se realizó con un aparato de la empresa Electron Crosslinking AB de Halmstad (Suecia). De esta forma, la cinta autoadhesiva recubierta se hizo pasar a través de un cilindro de enfriamiento conforme a los estándares bajo la ventana Lenard del acelerador. Además, en la zona de irradiación, el oxígeno atmosférico se eliminó con un lavado de nitrógeno. La velocidad orbital ascendió a 10 m/min. Se irradió en todos los casos con una tensión de aceleración de 180 kV.

Elaboración de las muestras

Ejemplo 1

Se llenó un reactor de vidrio convencional de 2 l para polimerizaciones radicálicas con 8 g de ácido acrílico, 178 g de n-butilacrilato, 178 g de 2-etilhexilacrilato, 4 g de anhídrido de ácido maleico, 32 g de n-terc-butilacrilamida y 300 g de acetona/isopropanol (97:3). Tras 45 minutos de gasear con nitrógeno y agitar la mezcla, se calentó el reactor hasta alcanzar los 58°C y se le añadieron 0,2 g de Vazo 67. A continuación se calentó el baño caliente exterior hasta alcanzar los 75°C y se realizó la reacción de forma constante a esta temperatura externa. Después de 1,5 h de tiempo de reacción, se añadieron nuevamente 0,2 g de Vazo 67. Después de 3 y 6 h se diluyó con una mezcla 150 g de acetona/isopropanol en cada caso. Para reducir los iniciadores residuales, después de 10 h se añadieron 0,4 g de Perkadox 16 disueltos en 10 g de acetona. La reacción se interrumpió tras 22 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las masas adhesivas se extendieron sobre un soporte de papel antiadhesivo siliconizado, se secaron en el horno a 120°C y luego se endurecieron con diferentes dosis de ES (0,20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C. Asimismo, se preparó una muestra no reticulada para el método de la prueba D.

Ejemplo 2

Se procedió de forma análoga al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 4 g de ácido acrílico, 48 g de n-terc-butilacrilamida, 344 g de 2-etilhexilacrilato y 4 g de anhídrido de ácido maleico. Se mantuvieron las cantidades de disolvente y de iniciador. Para el endurecimiento, el poliácrlato puro se trató sobre el soporte de papel antiadhesivo con una dosis de 20 ó 30 kGy. Para el análisis se emplearon los métodos de prueba A, B y C.

Ejemplo 3

Se procedió de forma análoga al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 12 g de ácido acrílico, 240 g de 2-etilhexilacrilato, 120 g de n-butilacrilato, 32 g de n-terc-butilacrilamida y 4 g de anhídrido de ácido maleico. Se mantuvieron las cantidades de disolvente y de iniciador. Las masas adhesivas se extendieron sobre un soporte de papel antiadhesivo siliconizado, se calentaron en el horno a 120°C y luego se endurecieron con diferentes dosis de ES (20 ó 30 kGy). Seguidamente, se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C.

ES 2 303 592 T3

Ejemplo 1Li

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 1 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 1,8 g LiBr a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (0,20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C. Asimismo, se preparó una muestra no reticulada para el método de prueba D.

Ejemplo 1Na

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 1 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 3,0 g LiBr a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C. Asimismo, se preparó una muestra no reticulada para el método de prueba D.

Ejemplo 1Ca

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 1 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 3,9 g CaBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C. Asimismo, se preparó una muestra no reticulada para el método de prueba D.

Ejemplo 1Zn

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 1 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 2,8 g ZnBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C. Asimismo, se preparó una muestra no reticulada para el método de prueba D.

Ejemplo 2Ca

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 2 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 2,0 g CaBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (020 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C.

Ejemplo 2Ca#

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 2 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 4,0 g CaBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C.

Ejemplo 3Ca

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 2 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 5,8 g CaBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se aplicó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C.

Ejemplo 3Ca#

Se mezclaron 100 g del polímero del ejemplo 3 (en lo que respecta al contenido de materia sólida) con 2,9 g CaBr₂ a temperatura ambiente y después de agitar la mezcla durante 3 horas se colocó sobre el soporte de papel antiadhesivo. Tras la evaporación del disolvente a 120°C la mezcla se endureció con diferentes dosis de ES (20 o 30 kGy). Seguidamente se comprobaron con los métodos de prueba A, B y C.

ES 2 303 592 T3

REIVINDICACIONES

1. Masa autoadhesiva que contiene al menos un 50% de los siguientes componentes copolimerizados:

(A) Derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico en una proporción de 42-96,5 del porcentaje en peso;



donde $\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}_2 =$ una cadena de alquilos con 1-20 átomos C;

(B) Enlaces de vinilo, acrilato, metacrilato con uno o más grupos de ácidos carbónicos con una proporción de 0,5-8 del porcentaje en peso;

(C) Enlaces de vinilo con grupos funcionales, como grupos hidroxis, grupos de ácidos sulfónicos, grupos ésteres, grupos anhídridos, grupos epoxis, fotoiniciadores, grupos amidas, grupos aminas, con compuestos aromáticos y heteroaromáticos, heterociclos, éteres, etc. con un porcentaje de 0-30 del porcentaje en peso;

(D) N-terc, -butilacrilamida con un porcentaje de 3-20 del porcentaje en peso;

así como al menos una sal metálica, un óxido metálico y/o hidróxido metálico como reactivo quelante, univalente o bivalente soluble en al menos uno de los polímeros anteriormente mencionados.

2. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que al menos haya una sal metálica, un óxido metálico y/o hidróxido metálico univalente o bivalente soluble en polímero en la proporción de 1:5 a 5:1 presente en el porcentaje correspondiente de ácidos carbónicos molares correspondientes en el contenido total de polímeros.

3. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada** por el hecho de que se escojan la sal o las sales de los grupos I A, II A, II B, I B y IV B del sistema periódico, especialmente de sales, óxidos, hidróxidos y/o alcóxidos de los metales litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, titanio, zinc, circonio, bario, cadmio, estroncio, preferentemente a partir de halogenuros, silicatos o sales de ácidos orgánicos de dichos metales.

4. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por el hecho de que el porcentaje en peso de la sal se encuentra entre los porcentajes en peso de 0,15 a 8, preferiblemente entre 3 y 6, en lo que respecta al poliácrlato.

5. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por el hecho de que el enlace o enlaces de vinilo se seleccionan de entre el anhídrido de ácido maleico, estireno, derivados de estireno, acetato de vinilo, fotoiniciadores acrilizados y tetrahidrofurilacrilatos.

6. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por el hecho de que contiene un reticulante adicional, en concreto, un reticulante activable con rayos ultravioleta o ES.

7. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizada** por el hecho de que contiene aditivos y coadyuvantes adicionales, especialmente resinas, ablandadores y/o materiales de relleno.

8. Masa autoadhesiva según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por el hecho de que está mezclada con al menos un polímero o copolímero adicional, preferentemente un polímero autoadhesivo.

9. Artículo autoadhesivo que muestra al menos un soporte recubierto en un lado del área con una masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Artículo autoadhesivo según la reivindicación 9, **caracterizada** por el hecho de que el soporte es en forma de lámina o cinta y el artículo autoadhesivo una lámina o una cinta autoadhesiva.

11. Procedimiento para la elaboración de la masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 5 a 8 en un procedimiento de fundición en caliente, **caracterizado** por el hecho de que la masa autoadhesiva en la fusión se aplica sobre un soporte y luego se endurece con rayos ultravioleta.

12. Procedimiento para la elaboración de la masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 5 a 8 en un procedimiento de fundición en caliente, **caracterizada** por el hecho de que la masa autoadhesiva en la fusión se aplica sobre un soporte y luego se endurece por haz de electrones (tratamiento con ESH).

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizada** por el hecho de que se reduce la dosis de endurecimiento por haz de electrones de las cintas autoadhesivas respecto al endurecimiento convencional, preferentemente en dosis de entre 10 y 100 kGy, más preferentemente de 15 a 35 kGy, y muy preferentemente alrededor de 20 kGy, con una tensión de aceleración de entre 80 y 300 kV.

Figura 1: Barrido de temperatura a una frecuencia constante (véase el método de prueba D)

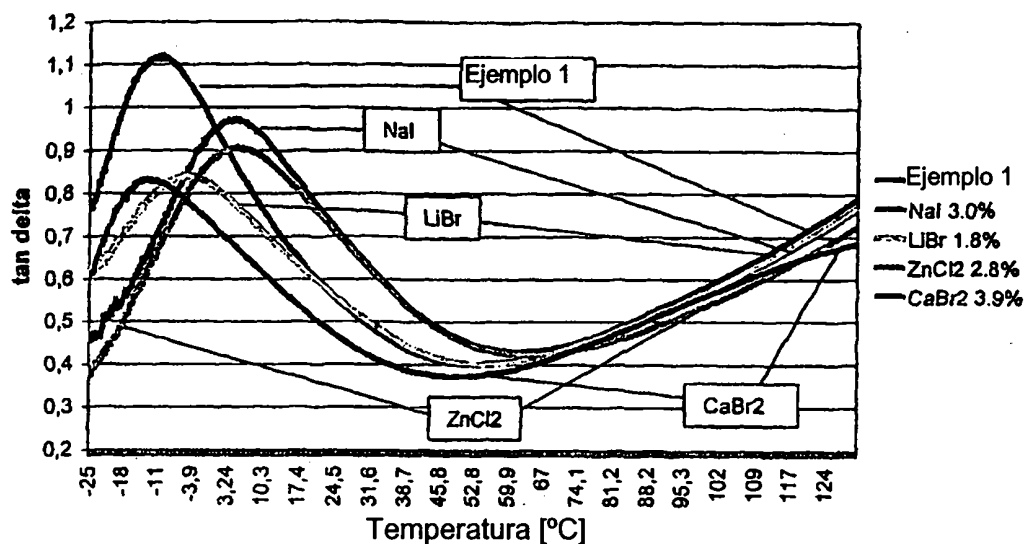


Figura 2: Barrido de frecuencia a 130 °C (véase el método de prueba D)

