



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 473**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/06** (2006.01)  
**C09J 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **02002604 .3**  
86 Fecha de presentación : **05.02.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1234865**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.08.2002**

54 Título: **Adhesivos acrílicos de baja emisión de componentes volátiles.**

30 Prioridad: **24.02.2001 DE 101 09 066**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

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

72 Inventor/es: **Husemann, Marc;**  
**Zöllner, Stephan;**  
**Thiede, Heiko y**  
**Storbeck, Reinhard**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 283 473 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 2 283 473 T3

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos acrílicos de baja emisión de componentes volátiles.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención y transformación de un adhesivo acrílico de baja emisión de componentes volátiles (low-fogging) así como a una cinta adhesiva dotada de tal adhesivo.

10 En la industria están adquiriendo una importancia cada vez mayor los procedimientos de adhesión por calor (hot-melt) de recubrimientos sin disolventes para la fabricación de adhesivos. En general, las exigencias planteadas por el medio ambiente y los costes crecientes favorecen esta evolución. Además de los sistemas SIS (copolímeros de estireno/isopreno/estireno) se aplican cada vez más polímeros acrílicos fundidos como capa polimérica sobre los materiales de soporte. Por otro lado, para aplicaciones especiales se necesitan cintas adhesivas que sufran muy poca pérdida de componentes volátiles (low-fogging). Esto puede conseguirse con adhesivos termofusibles, porque los recubrimientos convencionales de adhesivos en solución siempre contienen restos de disolventes.

15 Como fase previa del proceso de fabricación de adhesivos termofusibles tiene lugar habitualmente una polimerización en un disolvente, a la que sigue un proceso de concentración, en el cual se elimina el disolvente. Para ello pueden aplicarse diversos procedimientos técnicos ya conocidos.

20 Con el cambio al proceso "hot-melt" surgen exigencias especiales en lo que respecta al posterior proceso de reticulación. Por ejemplo, ya no pueden aplicarse procesos de reticulación térmica con quelatos metálicos ni con isocianatos multifuncionales, que son muy populares en los sistemas de disolventes. Por ello se está forzando actualmente la reticulación de los adhesivos poliacrílicos con la irradiación de luz ultravioleta (UV) o con haces electrónicos (ES), la última es la llamada reticulación por radiación electrónica (ESH).

25 Para la fabricación de cintas adhesivas acrílicas con una baja emisión de componentes volátiles (low fogging) deberá darse prioridad a la reticulación UV. La reticulación ES es un proceso estadístico, que además de la reticulación propiamente dicha de las cadenas del polímero genera también otros fragmentos, que permanecen en la cinta adhesiva y después, por acción de una temperatura elevada, pueden provocar la salida de componentes volátiles después de haberse realizado la adhesión.

30 En general, la reticulación UV es un proceso que requiere poca inversión en aparatos, ya que solo requiere una instalación sencilla de recubrimiento y unas pocas lámparas de baja presión de Hg. La reticulación UV funciona muy bien en los adhesivos poliacrílicos de grosores de capa inferiores a 100 g/m<sup>2</sup>. En cambio, la tecnología ESH es mucho más cara.

35 Para aplicaciones industriales, en especial en el sector electrónico, se necesitan cintas adhesivas acrílicas estables a la temperatura, resistentes al cizallamiento y de muy baja emisión de componentes volátiles. Los restos de disolvente y de monómeros residuales pueden evaporarse durante la aplicación a temperaturas elevadas y, de este modo, conducir a una atmósfera dotada de disolventes. Esta puede provocar diversos problemas. Por un lado, algunos monómeros poseen una buena conductividad, de modo que aumenta el riesgo de cortocircuitos. Por otro lado, los disolventes y los monómeros pueden destruir piezas de plástico y aisladores. Por este motivo se intenta emplear cintas adhesivas acrílicas de gran pureza, que tengan una tendencia mínima a la emisión de componentes volátiles.

40 En la patente US-5,681,654 se describe ya una masa adhesiva de pérdidas muy bajas por evaporación de componentes volátiles. Este adhesivo se ha proyectado en especial para aplicaciones de automoción, sector en el que se toleran emisiones relativamente grandes de componentes volátiles. Además, en esta patente no se describen adhesivos acrílicos, sino adhesivos de caucho. Estos elastómeros presentan en principio algunas desventajas con respecto a los poliacrilatos, p.ej. una menor resistencia al cizallamiento con calor y una tendencia al envejecimiento causado por la oxidación de los dobles enlaces que contienen. Debido a que en el sector electrónico a menudo puede formarse ozono (p.ej. en las fotocopiadoras), precisamente los adhesivos de caucho son totalmente inadecuados para tal uso.

45 En la patente US-5,761,184 se describen materiales que atenúan las vibraciones, que presentan también una baja tendencia a la emisión de componentes volátiles. El límite de la emisión tolerable no se ha definido con precisión. Además para la aplicación del material atenuador se utiliza una cinta adhesiva acrílica de doble cara. Tampoco esta cinta adhesiva se caracteriza con detalle ni se analiza la emisión de componentes volátiles que tiene este material.

50 En DE 198 07 752 A1 se describe una cinta adhesiva sin "fogging", entendiéndose por "fogging" la condensación sobre las lunas del automóvil de los componentes volátiles evaporados de las piezas del habitáculo. Esta cinta auto-adhesiva contiene un soporte exento de "fogging", sobre el que se aplica, por lo menos sobre una de sus caras, un adhesivo sensible a la presión y exento de "fogging". Como masa adhesiva se emplea en este caso con preferencia una masa de tipo "hot-melt" acrílico. Para el contenido de disolvente residual se fija un límite preferido del 1% en peso, como máximo.

65 Además de la eliminación, recién mencionada, del disolventes del proceso de polimerización es, pues, necesario para la aplicación específica efectuar una purificación posterior del adhesivo poliacrílico producido, en ella se eliminan los restos de disolvente todavía presentes y además los restos de monómero residual. Este proceso de purificación ulterior puede realizarse en combinación con el proceso de concentración propiamente dicho.

## ES 2 283 473 T3

Una propuesta de purificación ulterior se describe en el documento DE 43 40 136 A1. El proceso consiste en la eliminación del disolvente con vacío, pero al final de la destilación se introduce un agente de arrastre, tal como el vapor de agua, el nitrógeno, el argón o el CO<sub>2</sub>, a una temperatura superior a 100°C. Para este proceso se requiere sin embargo una recirculación por bombeo para poder conseguir un mezclado óptimo del polímero. Un inconveniente de este proceso estriba en que, debido al proceso de recirculación, existen límites en lo referente a la viscosidad de la solución que se está concentrando, de modo que no es posible fabricar productos finales de viscosidad muy alta.

La empresa BASF ha desarrollado un adhesivo “hot-melt” acrílico de peso molecular relativamente bajo, que posee un mecanismo de reticulación UV [US-5,073,611]. El fotoiniciador benzofenona copolimerizado es un fotoiniciador de tipo II, que durante la irradiación UV y, por tanto, durante la reticulación no libera fragmentos volátiles. Estos adhesivos de contacto tienen una tendencia baja a la emisión de componentes volátiles. Sin embargo, debido al proceso de concentración, el contenido en monómero residual es todavía demasiado alto y se sitúa por encima del límite preferido de 10 µg/g de adhesivo.

En los documentos DE 43 13 008 A1 y EP 621 326 B1 se describe la utilización de una extrusora para concentrar una masa autoadhesiva basada en un “hot-melt” acrílico. Se emplea una extrusora para concentrar o desgasificar una masa autoadhesiva de este tipo, de un valor K por lo menos de 60, para obtener un sistema que puede procesarse como adhesivo “hot-melt” para un emplasto o para una cinta adhesiva técnica. En una forma preferida de ejecución de la invención se pretende bajar el contenido de disolvente residual hasta un valor inferior al 1% en peso.

Es un objetivo de la invención desarrollar un procedimiento para la fabricación de adhesivos de contacto, aplicables en especial en el sector eléctrico y electrónico, que permita superar los inconvenientes del estado de la técnica. Se pretende reducir en especial la presencia de monómeros y fragmentos en los adhesivos de contacto empleados, que pudieran conducir a cortocircuitos y similares.

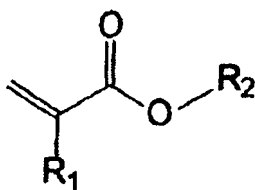
Se han obtenido por primera vez, de modo sorprendente y no previsible, adhesivos de contacto, cuyo comportamiento de emisión de componentes volátiles se reduce notablemente y que, por tanto, son especialmente indicados para el uso en este sector de aplicación.

Se ha encontrado de modo sorprendente que los adhesivos de contacto basados en poliacrilatos de viscosidad elevada, que pueden fabricarse con una porción de componentes volátiles residuales totales de 50 µg/g, de forma mejorada inferior a 10 µg/g (equivalentes a 10 ppm), cuando el proceso de fabricación incluye un proceso de concentración, dicha concentración se efectúa con adición de agentes de arrastre directamente en la extrusora mediante el correspondiente proceso de destilación. Con ello pueden purificarse también polímeros de viscosidad elevada. El adhesivo se reticula con preferencia mediante radiación UV-A suave.

La invención en su reivindicación 1 se refiere por tanto a un procedimiento de fabricación de un adhesivo de contacto a partir de polímeros o copolímeros que por lo menos de forma predominante se basan en el ácido (met) acrílico o sus derivados, cuyo valor de emisión (pérdida) de componentes volátiles totales es inferior a 50 µg/g, con preferencia inferior a 10 µg/g, cantidad referida al peso del adhesivo de contacto. La medición del valor de partida se efectúa con arreglo al procedimiento que, en la parte experimental, se denomina “método tesa”.

En una primera forma de ejecución muy ventajosa, el adhesivo es un copolímero reticulable o reticulado por radiación UV, en cuya obtención se utilizan por lo menos los monómeros siguientes:

del 65 al 100% en peso de derivados de ácido acrílico y/o metacrílico, de la fórmula general



en la que

R<sub>1</sub> = H o CH<sub>3</sub> y R<sub>2</sub> = una cadena alquilo de 2 a 20 átomos de C y

del 0 al 35% en peso de compuestos vinílicos provistos de grupos funcionales.

En calidad de compuestos vinílicos provistos de grupos funcionales se utilizan el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el estireno y los compuestos estirénicos, los ésteres de vinilo, en especial el acetato de vinilo, los alcoholes vinílicos, el éter de vinilo, la acrilamida, los fotoiniciadores de tipo II funcionalizados con dobles enlaces, esta enumeración no es exhaustiva.

## ES 2 283 473 T3

Es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de un adhesivo, tal como se ha descrito en los párrafos anteriores. En este procedimiento se emplea una solución de poliacrilato que puede obtenerse por polimerización de radicales. Una vez efectuada la polimerización se añade un agente de arrastre a la solución de poliacrilato y se introduce la solución de poliacrilato dotada del agente de arrastre en una extrusora, en la que se somete la solución de poliacrilato a una destilación con vapor de arrastre. Gracias a la concentración se obtiene una masa de poliacrilato que puede seguir transformándose a continuación.

Para la fabricación de la solución de poliacrilato, que está prevista para la concentración, se efectúa una polimerización por radicales, libre o controlada. La polimerización por radicales puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico o en agua o en mezclas de disolventes orgánicos, incluso en mezclas de disolventes orgánicos con agua. Se utiliza con preferencia la menor cantidad posible de disolvente. La duración de la polimerización, en función de la cantidad procesada y de la temperatura, se sitúa entre 6 y 48 h. El peso molecular medio de los polímeros varía entre 300.000 y 2.000.000 g/mol, con mayor preferencia entre 600.000 y 1.200.000 g/mol.

Para la polimerización en solución se emplean como disolventes con preferencia los ésteres de ácidos carboxílicos saturados (p.ej. acetato de etilo), hidrocarburos alifáticos (p.ej. n-hexano o n-heptano), cetonas (p.ej. acetona o metilacetona), bencina de límite definido de ebullición o mezclas de estos disolventes. Se utiliza con preferencia especial una mezcla de disolventes acetona e isopropanol, el contenido de isopropanol se sitúa entre el 1 y el 10 por ciento en peso. En calidad de iniciadores de polimerización se utilizan los compuestos habituales que forman radicales, por ejemplo los peróxidos y los compuestos azoicos. Pueden utilizarse también las mezclas de iniciadores. En la polimerización pueden utilizarse también tioles como reguladores adicionales que permite restringir el peso molecular y reducir la polidispersidad. Otros reguladores de polimerización que pueden mencionarse con alcoholes y los éteres.

La polimerización para la obtención de la solución de poliacrilato puede efectuarse en reactores que, en general, están dotados de un agitador, varios recipientes de alimentación, un refrigerante de reflujo, un calentamiento y un enfriamiento y que pueden trabajar en atmósfera de N<sub>2</sub> y con sobrepresión.

En el procedimiento de la invención se elimina el disolvente en una extrusora de concentración a presión reducida, el disolvente se elimina con preferencia por destilación en diversas etapas de vacío. El agente de arrastre sirve para facilitar la evacuación del disolvente, de impurezas y de componentes volátiles.

En una variante mejorada del procedimiento de la invención, una vez finalizada la concentración se efectúa por lo menos otro paso adicional de purificación posterior, en el que se añade a la masa concentrada de poliacrilato el mismo u otro agente de arrastre y se efectúa otra destilación con vapor de arrastre en la extrusora, para ello se eligen con preferencia temperaturas más elevadas y vacíos más bajos que en el paso precedente de destilación. De este modo se efectúa una nueva eliminación de disolventes, restos de monómero residual e impurezas.

La extrusora empleada para el paso de concentración es con preferencia una extrusora de doble husillo, los dos husillos giran en el mismo sentido o en sentido opuesto. La concentración y los pasos de purificación ulterior pueden efectuarse en una misma extrusora o bien en extrusora dispuestas de modo sucesivo. Si se emplean varias extrusoras, entonces es favorable emplear también para los pasos de purificación ulterior extrusoras de doble husillo, en las que los dos husillos giren en el mismo sentido o en sentido opuesto.

En una forma destacada de ejecución del procedimiento de la invención se puede emplear como agente de arrastre para la destilación el vapor de agua. Pero también son indicados otros agentes de arrastre orgánicos, que los expertos ya conocen para la destilación con vapor de arrastre.

En la destilación con vapor de agua se emplea el vapor de agua como vehículo de las sustancias más o menos volátiles que se pretende eliminar de la masa adhesiva. De este modo pueden destilarse a 100°C incluso muchas sustancias de punto de ebullición elevado, que no son solubles en agua o son poco soluble en ella, para ello se calienta estas sustancias junto con el agua y durante la destilación se obliga al vapor de agua a pasar a través de la masa caliente.

Una variante, con la que puede efectuarse la destilación con vapor de agua para eliminar componentes de punto de ebullición elevado, consiste en la destilación con vapor de agua sobrecalentado (a una temperatura en torno de 130°C).

Solamente con el procedimiento de la invención, en especial, con la combinación adecuada de concentración y purificación posterior, se puede obtener la masa adhesiva de la invención con los valores exigidos de emisión o pérdida de componentes volátiles.

Las masas poliacrílicas pueden mezclarse con uno o más aditivos, por ejemplo antioxidantes, agentes de protección a la luz y al ozono, el momento para efectuar el mezclado de estos o de todos los demás aditivos puede elegirse de modo favorable con arreglo a los pasos del proceso. Por ejemplo, los componentes, que no aguantan el proceso de concentración, se añadirán a la mezcla con preferencia después del mismo.

Como cargas de relleno se pueden añadir a las masas poliacrílicas uno o más materiales, por ejemplo fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, microsferillas macizas, ácido silícico, silicatos y creta, siendo posible además la adición de isocianatos exentos de bloqueantes.

## ES 2 283 473 T3

Para el procedimiento de la invención es posible añadir un paso ulterior, en el que la masa poliacrílica concentrada y opcional y ventajosamente purificada se aplica sobre un material soporte, en un proceso favorable a partir de la masa fundida. Es ventajoso en especial para el uso posterior de la masa de poliacrilato como masa adhesiva, en particular para cintas adhesivas, someter la masa de poliacrilato a una reacción de reticulación sobre el material soporte.

5 Para ello es ventajoso que la solución de poliacrilato después de la polimerización o la masa de poliacrilato después del paso de concentración se mezcle con los reticulantes. Las sustancias reticulantes en este sentido son los acrilatos bi- o polifuncionales, los isocianatos bi- o polifuncionales y los epóxidos bi- o polifuncionales. Pueden utilizarse también aquí otros compuestos bi- o polifuncionales, que los expertos ya conocen, que sean capaces de reticular a los poliacrilatos.

10 En un desarrollo ulterior de este procedimiento, la masa de poliacrilato después de la destilación, pero antes de la reticulación, también en forma de masa fundida caliente, se puede aplicar directamente o bien laminarse sobre un material soporte, este soporte puede ser con ventaja una lámina (PP, BOPP, PET, PVC, poliéster, etc.), un tejido (p.ej. algodón, viscosa, acetato de viscosa, celulosa), un tejido no tejido (por ejemplo de viscosa o de poliéster), un fieltro, una espuma o un papel separador antiadhesivo (papel cristal, HDPE, LDPE); el material soporte presenta con preferencia una pérdida muy baja de componentes volátiles (inferior a  $3 \mu\text{g/g}$ ), como ejemplo cabe mencionar ahora el PET ya aludido. La reticulación de la masa de poliacrilato se efectúa con preferencia sobre el material soporte.

15 La reticulación de las masas de poliacrilato en el procedimiento de la invención se efectúa por irradiación con luz UV en un intervalo de longitudes de onda comprendido con preferencia entre 250 y 400 nm y con preferencia con una densidad de emisión máxima en el intervalo superior a 300 nm. El requisito a cumplir es que la potencia de luz posea una porción por lo menos del 70%, con preferencia especial del 90% de la potencia de luz emitida dentro del intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 400 nm.

20 La irradiación se efectúa con ventaja durante breve tiempo con la luz de lámparas comerciales de mercurio de presión elevada o presión media, que tengan una potencia por ejemplo entre 80 y 400 W/cm. Para evitar dañar la masa adhesiva y no generar nuevos componentes volátiles susceptibles de evaporarse, se filtra y elimina la radiación UV dura, correspondiente al intervalo de longitudes de onda inferior a 250 nm. El principal uso de la radiación UV-A blanda conduce a un alto rendimiento de reticulación y se realiza en condiciones suaves.

25 Además, la masa de poliacrilato a reticular puede cubrirse con una lámina siliconada, que absorbe la radiación de longitud de onda dura. Adoptando esta medida se excluye al mismo tiempo la incidencia que pudiera tener el oxígeno de aire.

30 Como alternativa se utiliza un foco emisor de radiación UV, que trabaja por lo menos con un 70%, con mayor preferencia con un 90% de su emisión en un intervalo de longitudes de onda de 300 a 400 nm, con preferencia de 320 a 400 nm, es decir, en la región UV-A. Estos aparatos de radiación UV son por ejemplo las lámparas "F15T8-BLB" de la empresa Sylvania o la lámpara llamada "Sunlamp Performance 40W-R" de la empresa Philips. De este modo se minimiza la porción correspondiente a la región de longitudes de onda comprendida entre 250 y 320 nm. Puede utilizarse también un vidrio dopado, con el fin de reducir la carga de radiación de estas longitudes de onda que incide sobre la masa adhesiva, gracias al efecto filtro que ejerce el vidrio.

35 Para la reticulación UV puede ser conveniente adaptar la potencia de la radiación a la velocidad de avance de la cinta transportadora a lo largo de la zona de irradiación o bien, en el caso de una velocidad más lenta, proteger la cinta transportadora con un parasol parcial, con el fin de reducir la carga térmica. La duración de la irradiación dependerá del tipo y de la potencia del aparato radiante empleado.

40 La cinta adhesiva fabricada de este modo puede opcionalmente calentarse durante breve tiempo. La aportación de calor puede efectuarse con irradiación, p.ej. irradiación UV, IR o de microondas. Es ventajoso que las instalaciones de irradiación estén conectadas a dispositivos de extracción de humos. La masa adhesiva se calienta con preferencia mediante radiación IR de la región de longitudes de onda en torno a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , con lo cual la temperatura de la masa adhesiva se sitúa por lo menos en  $100^\circ\text{C}$ , con preferencia en  $120^\circ\text{C}$  o más, pero en modo alguno debería superar los  $170^\circ\text{C}$ .

45 Es también parte de la invención el uso de una masa adhesiva, que puede fabricarse con arreglo a uno de los procedimientos recién descritos, para una cinta adhesiva, destinada en especial a la aplicación en la industria electrónica. Se reivindica en especial una cinta adhesiva que tiene una capa de masa adhesiva aplicada sobre una o sobre ambas caras de un material soporte, que presenta un valor de emisión de componentes volátiles inferior a  $50 \mu\text{g/g}$  en total, con preferencia inferior a  $10 \mu\text{g/g}$ , cantidad referida al peso de la masa adhesiva.

50 El material soporte presenta una tendencia muy baja a la emisión de componentes volátiles, con preferencia inferior a  $5 \mu\text{g/m}$ , medida en las mismas condiciones ya mencionadas para medir las pérdidas por emisión de volátiles. Con mayor preferencia se emplean materiales soporte con pérdidas inferiores a  $3 \mu\text{g/g}$ .

55 Para mayor ilustración de la invención se facilitan las siguientes series experimentales, sin limitarla de forma innecesaria a los ejemplos elegidos.

## ES 2 283 473 T3

### Ejemplos

#### Métodos de ensayo

#### 5 Medición del valor de pérdida de componentes volátiles (“método tesa”)

##### Preparación de la muestra

10 En el proceso “hot-melt” se extienden las masas adhesivas sobre una lámina de PET. La cantidad depositada es de aprox. 50 g/m<sup>2</sup>. Después o antes de la irradiación UV se corta un retal de superficie de 40 cm<sup>2</sup> de la muestra, se siembran sobre ella esferillas de vidrio (diámetro: 60 - 80 μm), se enrolla y se introduce en un tubo “headspace” de 25 ml. Se calienta la muestra a 100°C durante 1 h a presión normal y después se inyectan los componentes volátiles de la cámara de vapor en un cromatógrafo de gases (CG).

##### 15 Análisis

Se determinan los componentes volátiles por CG-EM. Los aparatos analíticos empleados son los siguientes:

CG: Hewlett Packard HP 5890 SERIES II

20

EM: Hewlett Packard HP 5989 A.

25 Para la determinación se monta una columna DB-5 de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interior y una película de relleno de 1 μm de grosor. La determinación se realiza con un programa de temperaturas de 50°C (3 min) - 15°C - 260°C (2 min). Como gas portador se emplea hidrógeno (90 kPa) y un caudal de 1 ml/min. La relación de división de caudal (split) es de 1:10.

Para cuantificar los picos en la CG se emplean patrones externos.

##### 30 Determinación de la porción de gel

Las probetas de adhesivo sin disolventes, secadas cuidadosamente, se sueldan a una bolsita de tejido no tejido de polietileno (vellón Tyvek). De la diferencia de peso de la muestra antes y después de la extracción con tolueno se determina el valor de gel, que se expresa en porcentaje del polímero que no es soluble en tolueno.

35

##### Resultados

40 Las cintas adhesivas comerciales presentan sin excepción un valor elevado de pérdidas de componentes volátiles. Incluso las cintas autoadhesivas, que se han reticulado térmicamente, siguen presentando una pérdida insatisfactoria de componentes volátiles. A continuación se comparan entre sí las llamadas UV-AC Resins™ (BASF AG), famosas por sus bajas pérdidas de componentes volátiles.

##### Ejemplo 1

45 Se recubre un soporte de PET con una resina del tipo UV-AC Resin 203™ (BASF AG) con un recubridor del tipo Hotmelt-Coater, depositando masa adhesiva a razón de 100 g/m<sup>2</sup> y a continuación se determina la pérdida de componentes volátiles con arreglo al método anterior.

##### Ejemplo 2

50

Se recubre un soporte de PET con una resina del tipo UV-AC Resin 203™ (BASF AG) con un recubridor del tipo Hotmelt-Coater, depositando masa adhesiva a razón de 100 g/m<sup>2</sup> y a continuación se irradia en una instalación UV de la empresa Eltosch (foco de mercurio de presión media, 120 W/cm, a la potencia máxima) 1 vez a una velocidad de 10 m/min. Seguidamente se determina la pérdida de componentes volátiles.

55

##### Ejemplo 3

60 Se recubre un soporte de PET con una resina del tipo UV-AC Resin 203™ (BASF AG) con un recubridor del tipo Hotmelt-Coater, depositando masa adhesiva a razón de 100 g/m<sup>2</sup> y a continuación se irradia en una instalación UV de la empresa Eltosch (foco de mercurio de presión media, 120 W/cm, a la potencia máxima) 4 veces a una velocidad de 10 m/min. Seguidamente se determina la pérdida de componentes volátiles.

##### Ejemplo 4

65 Se introduce la UV-AC Resin 203™ (BASF AG) en un matraz de 3 bocas y se pasa una corriente de vapor de agua a su través durante 2 h. Con el “hotmelt” así purificado se recubre una lámina de PET depositando una masa de 100 g/m<sup>2</sup> y se determina la pérdida de componentes volátiles.

## ES 2 283 473 T3

### Ejemplo 5

Se procede de modo similar al descrito en el ejemplo 4. Se expone la cinta adhesiva a la radiación UV en una instalación de la empresa Eltosch (foco de mercurio de media presión, 120 W/cm, potencia máxima) 1 vez con una velocidad de transporte de 10 m/min. A continuación se determinan las pérdidas de componentes volátiles.

### Ejemplo 6

En una extrusora de concentración de doble husillo del tipo ZSK 30 de la empresa Werner & Pfleiderer se introduce la UV-AC Resin 203™ (BASF AG) junto con vapor de agua a una temperatura de concentración de 70°C. A lo largo de tres etapas diferentes de vacío se extrae el agua/mezcla de impurezas. A continuación se aplica el hotmelt purificado con el "hotmelt-coater" sobre una lámina de PET a razón de 100 g de masa por m<sup>2</sup> y se determina la pérdida de componentes volátiles.

### Ejemplo 7

Se aplica la masa adhesiva obtenida con arreglo al método del ejemplo 6 sobre una lámina de PET utilizando una boquilla en forma de herradura de la empresa EDI, depositando 100 g de masa por m<sup>2</sup>. A continuación se irradia una muestra con 4 lámparas del tipo "Sunlamp Performance 40W-R" de Philips durante 2 minutos.

### Resultados

Los resultados de las pérdidas de componentes volátiles se recogen en la tabla 2.

Ejemplo	Componentes volátiles [ $\mu\text{g/g}$ ]	Valor de gel
1	150	0
2	210	20
3	400	66
4	5	0
5	61	17
6	3	0
7	9	60

Estos resultados indican que las resinas del tipo UV-AC Resins™, famosas por su baja emisión de componentes volátiles, todavía contienen porciones muy grandes de componentes volátiles. Si para el recubrimiento con adhesivo "hotmelt" se emplea la resina UV-AC Resin 203™ y se reticula con luz UV convencional, entonces la cinta adhesiva en su conjunto sigue conteniendo componentes volátiles en cantidades comprendidas entre 210 y 400  $\mu\text{g/g}$  de masa adhesiva. Como componentes volátiles se detectan los compuestos siguientes:

acetona, 2-metil-pentano, 3-metil-pentano, hexano, acetato de etilo, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 2,4-dimetil-pentano, ciclohexano, 3-metilhexano, 1,2-dimetilciclopentano, heptano, metilciclohexano, tolueno, 3-metilheptano, etilbenceno, p-xileno, 2-propanoato de butilo, 1,3-dimetilbenceno, benceno, formiato de butilo, butanal e isobuteno.

Las cantidades medidas son obviamente demasiado grandes para las aplicaciones de la industria eléctrica y electrónica. En cambio, la resina UV-AC Resin™ purificada con vapor de agua presenta una pérdida de volátiles netamente menor. Incluso desde el punto de vista óptico: la masa adhesiva pierde su coloración amarilla natural y se convierte en transparente y clara como el agua. Para conseguir una cinta adhesiva de baja pérdida de volátiles, esta se tiene que reticular en condiciones suaves. Para ello se realiza la reticulación UV con preferencia con un foco emisor de radiación UV-A. Si no se trabaja así (ver ejemplo 5), entonces la radiación UV-C dura daña la masa adhesiva acrílica y se forman fragmentos, p.ej. el n-butanol y el n-butanal (ejemplo 5).

## ES 2 283 473 T3

Para conseguir una cinta adhesiva que tenga pérdidas de componentes volátiles inferiores a  $10 \mu\text{g/g}$ , además de la destilación con vapor de agua para purificar el "hotmelt" base, se tiene que irradiar y reticular selectivamente con luz UV-A (ver ejemplo 6).

- 5 La ventaja de la presente invención estriba en que se obtiene una masa adhesiva, cuya emisión de componente volátiles no se incrementa de forma significativa incluso después del proceso de reticulación y que, por ello, ofrece grandes ventajas para la aplicación. Las pérdidas de componentes volátiles de las masas adhesivas concentradas por procesos convencionales aumentan considerablemente cuando la reticulación se realiza con las lámparas de mercurio convencionales, no filtradas, como se ha puesto de manifiesto en los ejemplos 4 y 5. Se rebasa el valor límite tolerable.
- 10 El procedimiento de la invención brinda por primera vez la posibilidad de obtener masas adhesivas reticuladas de baja emisión de componentes volátiles. Mediante la destilación con un gas de arrastre en la extrusora se pueden concentrar también soluciones de poliacrilato, que dan lugar a masas de poliacrilato de viscosidad muy alta. Con un proceso, que contemple la recirculación, no permite obtener estos resultados.
- 15 Con las composiciones de monómeros elegidas con ventaja, las masas poliacrílicas sufren una carga reducida en la extrusora. Si se utilizan por ejemplo polímeros de pesos moleculares en torno a 1 millón ( $M_w$  aprox. 1.000.000 g/mol), entonces, la disminución del peso molecular por descomposición dentro de la extrusora no supera el 5%.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva de polímeros o copolímeros, que se basa por lo menos de forma predominante en el ácido (met)acrílico y/o sus derivados, la masa adhesiva tiene un valor de una pérdida de componentes volátiles no superior a  $50 \mu\text{g/g}$  en total, medida por el método de tesa, para este procedimiento se utiliza una solución de poliacrilato obtenida mediante polimerización por radicales, **caracterizado** porque se realiza una concentración, en la que

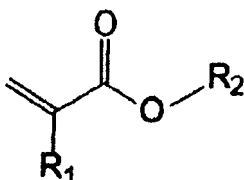
- después de la polimerización se añade a la solución de poliacrilato un agente de arrastre,

- la solución de poliacrilato ya provista del agente de arrastre se introduce en una extrusora, en la que la solución de acrilato se somete a una destilación con vapor de arrastre,

- de manera que después de la concentración se obtiene una masa de poliacrilato, que se sigue transformando a partir de dicha masa fundida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque para la obtención de los polímeros o copolímeros se emplean por lo menos los monómeros siguientes:

(a) del 65 al 100% en peso de derivados de ácido acrílico y/o metacrílico de la fórmula general:



en la que  $\text{R}_1 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_2 =$  una cadena alquilo de 2 a 20 átomos de C,

(b) del 0 al 35% en peso de compuestos vinílicos provistos de grupos funcionales.

3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque después de la concentración se realiza una purificación posterior de por lo menos un peso, en la que a la masa de poliacrilato concentrada se le añade el mismo agente de arrastre u otro agente y se realiza en la extrusora otra destilación con vapor de arrastre, para lo cual se eligen con preferencia temperaturas más elevadas y vacíos más bajos que en el anterior paso de destilación.

4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque por lo menos la extrusora del paso de la concentración es una extrusora de doble husillo, los dos husillos giran en el mismo sentido o en sentido opuesto.

5. Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como agente de arrastre se emplea el vapor de agua.

6. Procedimiento por lo menos según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque

- la masa de poliacrilato concentrada se extiende sobre un material soporte y

- la masa de poliacrilato sobre el material soporte se somete a una reacción de reticulación.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque para la reticulación se emplea luz UV de una región de longitudes de onda comprendida entre 250 y 400 nm, con la condición de que la potencia de la luz de la región de longitudes de onda comprendida entre 300 nm y 400 nm intervenga en una porción por lo menos del 70%, con preferencia especial del 90% del total de la potencia de luz irradiada.

8. Cinta adhesiva, en especial para el uso en la industria electrónica, con una capa de masa adhesiva de polímeros o de copolímeros, aplicada sobre una o sobre ambas caras del material soporte, dicha masa adhesiva se basa principalmente en el ácido (met)acrílico y/o sus derivados y tiene un valor de pérdida de componentes volátiles no superior a  $50 \mu\text{g/g}$  en total, valor medido con arreglo al método de tesa, **caracterizada** porque el material soporte tiene una tendencia muy exigua a emitir componentes volátiles, con preferencia inferior a  $5 \mu\text{g/g}$ .