



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 346 295**

⑤① Int. Cl.:
C09J 133/08 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08J 7/02 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **02020123 .2**
⑨⑥ Fecha de presentación : **13.09.2002**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1300455**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

⑤④ Título: **Resina de poliacrilato adhesiva por contacto.**

③⑩ Prioridad: **02.10.2001 DE 101 48 731**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.10.2010

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.10.2010

⑦③ Titular/es: **TESA SE**
Quickbornstrasse, 24
20253 Hamburg, DE

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

⑦④ Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 346 295 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 2 346 295 T3

DESCRIPCIÓN

Resina de poliacrilato adhesiva por contacto.

5 La invención se refiere a un poliacrilato adhesivo por contacto y a un procedimiento para la obtención de una masa reticulada de adhesivo por contacto a base de poliacrilato que sirve de poliacrilato adhesivo por contacto según la invención.

10 Para las aplicaciones industriales de las bandas adhesivas por contacto, se emplean muy a menudo masas adhesivas por contacto de poliacrilato. Los poliacrilatos poseen diversas ventajas frente a otros elastómeros. Son muy estables frente a la luz UV, oxígeno y ozono. Las masas sintéticas y naturales adhesivas de caucho, contienen en su mayor parte enlaces dobles, los cuales hacen que estas masas adhesivas se vuelvan lábiles frente a las antes llamadas influencias ambientales. Otra ventaja de los poliacrilatos es su transparencia y su aptitud para ser empleadas en un intervalo de temperaturas relativamente amplio.

15 Las masas adhesivas por contacto de poliacrilato se obtienen por regla general en solución por medio de una polimerización con radicales libres. Los poliacrilatos se aplican por regla general en solución recubriendo mediante una rasqueta sobre el correspondiente material de soporte y a continuación se seca. Para aumentar la cohesión se reticula el polímero. El endurecimiento tiene lugar térmicamente o mediante reticulación por rayos UV ó mediante endurecimiento por ES. El procedimiento descrito es cuestionable en relación con los costes, de difícil ejecución, y ecología, puesto que el disolvente no se recicla. Además, es muy difícil obtener bandas adhesivas por contacto con una alta aplicación de masa sin que se produzcan burbujas.

20 Para mejorar estas limitaciones, se desarrolló el procedimiento de Hotmelt (“fusión térmica”). En este procedimiento se aplica el adhesivo por contacto, en forma de masa fundida sobre el material de soporte. Las aplicaciones del Hotmelt de acrilato ya son conocidas y han sido descritas desde hace mucho tiempo [NL 6 606 711 y NL 7 009 629].

25 Con esta nueva técnica van también unidas ciertas limitaciones. Antes del recubrimiento se elimina el disolvente de la masa adhesiva por contacto en una extrusionadora de secaje. El procedimiento de secaje va unido a una temperatura relativamente alta y a un efecto de cizallamiento, de manera que particularmente las masas adhesivas por contacto de poliacrilato de alto peso molecular, quedan fuertemente dañadas.

30 La masa adhesiva por contacto de acrilato, se gelifica o la proporción de bajos pesos moleculares aumenta debido a la degradación de los pesos moleculares. Ambos efectos son indeseables. La masa adhesiva, o bien no se deja recubrir o bien las propiedades técnicas de adhesividad de la masa adhesiva por contacto se alteran, puesto que por ejemplo en el test de cizallamiento la proporción de bajos pesos moleculares actúa como agente lubricante y así conducen a un prematuro fracaso de la masa adhesiva. Esto tampoco puede equilibrarse mediante una eficiente reticulación. En principio pueden reticularse los Hotmelts de acrilato mediante rayos UV, o mediante radiación rica en energía, como por ejemplo rayos de electrones. Ambos métodos presentan ciertas desventajas. Los rayos UV pueden penetrar debido a la absorción propia del poliacrilato en la masa adhesiva por contacto sólo hasta un máximo de aproximadamente 100 μm . Puesto que justamente la tecnología del Hotmelt, presenta ventajas para las bandas adhesivas por contacto con una aplicación particularmente alta de masa, resulta de ello una particular desventaja. Este efecto se refuerza además todavía por la resina que se añade a menudo a las masas adhesivas por contacto de poliacrilato, para aumentar la fuerza adhesiva. La reticulación por rayos de electrones presenta en cambio otras desventajas. Junto al coste evidentemente alto del conjunto de aparatos, la relativamente pequeña irradiación ES selectiva precisa de un peso molecular medio alto, que a continuación pueda reticularse estadísticamente. Por el contrario, para la reticulación ES de masas adhesivas por contacto de acrilato, de bajo peso molecular, se requieren altas dosis, las cuales conducen sin embargo a redes de malla muy estrecha con las características de un barniz. Otras desventajas son los fragmentos que aparecen por escisión de las cadenas laterales de éster, mediante la radiación rica en energía. Estos elementos fácilmente volátiles pueden conducir a una desagradable carga de olor a partir de la cinta adhesiva de contacto.

35 La reticulación térmica de los hotmelts de acrilato es por el contrario significativamente más difícil y plagada de problemas, puesto que la mayor parte de reactivos de reticulación ya reaccionan en el proceso de Hotmelt y por esta razón las masas adhesivas por contacto se verifican antes del recubrimiento. En la patente DE 195 24 250 A1, se emplean isocianatos para la reticulación térmica del hotmelt de acrilato. Estos compuestos son sin embargo muy reactivos debido a su alta concentración de funcionalidad y son difíciles de incorporar en el proceso de Hotmelt y de estabilizar. Las partículas funcionalizadas de isocianato presentan por el contrario debido a su pequeña cantidad de grupos reactivos así como debido a los impedimentos estéricos, una significativa menor reactividad y poseen por lo tanto un más largo “pot-life” (“vida útil”) en el proceso del Hotmelt. Además, pueden influenciarse positivamente las propiedades técnicas adhesivas de la masa adhesiva por contacto de acrilato, mediante la elección del sustrato de partículas, en lo que se refiere por ejemplo a la cohesión. Las partículas se mezclan muy a menudo en la masa adhesiva por contacto de acrilato. Pueden emplearse por ejemplo, las micropartículas dilatables por calor [US 5.441.810], las cuales se dilatan por acción de la temperatura y permiten un ligero alejamiento del sustrato.

40 Estas partículas no contribuyen sin embargo a la reticulación de la masa adhesiva por contacto. Junto a ellas se emplean también muchas partículas como componentes adicionales adhesivos [US 3.857.731]. Estos se obtienen por ejemplo, según Bohnel [US 4.166.152] en un procedimiento de polimerización en emulsión. También han sido empleadas micropartículas adhesivas para aplicaciones adhesivas por contacto [US 4.810,763]. Para superficies adhesivas

ES 2 346 295 T3

por contacto, reposicionables, han sido empleadas microbolas de PMMA y ácido poliacrílico [US 4.735.837]. Para obtener una óptima aptitud a la reposición, se variaron las proporciones de las bolas en la masa adhesiva por contacto. En ningún procedimiento se emplearon bolas o partículas para la reticulación de los adhesivos por contacto de acrilato fundido. En combinación con un proceso de Hotmelt han sido añadidas partículas adhesivas a las masas adhesivas por contacto [US 4.049.483]. Junto a las partículas de polímero pueden emplearse también bolas de vidrio en las masas adhesivas [US 4.223.067].

La patente JP 04 342784 A describe la adición de partículas poliméricas acrílicas a una dispersión alcohólica de un polímero acrílico y compuestos de alcoxisiloxanos.

La integración química de estas partículas no ha sido descrita.

Las patentes JP 07 331214 A y JP 07 331219 A describen la presencia de partículas funcionalizadas en las composiciones adhesivas, pero sin embargo no mencionan ningunas partículas previamente reticuladas ni la integración química de las partículas previamente reticuladas en la masa adhesiva por contacto, durante la reticulación de las masas adhesivas.

Las partículas funcionalizadas se emplean por el contrario en la química combinatoria y en la bioquímica; a título de ejemplo pueden citarse las patentes US 6.168.913 y las citas allí mencionadas de la literatura, así como las patentes US 6.147.159 y 6.114.493.

Objetivo de la invención es la preparación y puesta a punto de un producto perfeccionado para la obtención de masas adhesivas por contacto de acrilato, y un material de partida apropiado.

Ha sido descubierto sorprendentemente por el experto, que estas partículas desarrolladas especialmente para la química combinatoria son magníficamente apropiadas para la reticulación térmica del hotmelt de acrilato, y actúan junto a la reticulación térmica mediante la estructura de las partículas produciendo un aumento de las propiedades cohesivas.

La invención se refiere correspondientemente a poliacrilatos adhesivos por contacto según una composición de por sí ya conocida, a la cual se añaden partículas poliméricas reticuladas y funcionalizadas, las cuales debido a su naturaleza química son apropiadas para apoyar una reacción de reticulación de los poliacrilatos y con ello sirven para la obtención de masas adhesivas por contacto.

De preferencia, se emplean para ello poliacrilatos adhesivos por contacto los cuales pueden obtenerse por polimerización de radicales de una mezcla de monómeros que contienen por lo menos los siguientes componentes

(a) de 60 a 99% en peso de ácido acrílico y derivados del ácido metacrílico, según la siguiente fórmula



en donde $\text{R}_1 = \text{H}$ ó CH_3 , y $\text{R}_2 =$ una cadena alquílica de 1 a 20 átomos de carbono,

(b) de 1 a 10% en peso de los monómeros vinilo, acrílico y/o metacrilato, con un grupo X capaz de copulación química,

según uno de los procedimientos de por sí ya conocidos.

Las partículas poliméricas contienen por lo menos dos grupos funcionales Y y Z, que son capaces con el grupo funcional X, de una copulación química en forma de una reacción de sustitución o reacción de adición. En este sentido, la denominación "copulación química" abarca en particular las reacciones de adición y sustitución (en particular reacciones de esterificación y transesterificación), en donde en las reacciones de sustitución pueden ser escindidos grupos enteros o partes de un grupo.

Como monómeros para los componentes (b), se emplean compuestos, que por lo menos llevan un grupo funcional X, los cuales son capaces de una copulación química con el artículo de polimerización en el sentido de reacciones de sustitución y/o reacciones de adición con los grupos Y y/o Z. Estas reacciones promueven con la entrada de energía térmica, una reticulación de la masa adhesiva por contacto. Para una reticulación efectiva, las partículas poliméricas pueden presentar ventajosamente también más de dos grupos funcionales, los cuales pueden reaccionar con los grupos X, para lo cual puede reducirse la cantidad de partículas poliméricas añadidas para lograr el deseado grado de reticulación.

Estos grupos X son ventajosamente por ejemplo: grupos carboxílicos, grupos hidroxilo, aminas, amidas, isocianatos, imidas, aldehidos, tioles, sin que esta enumeración quiera ser innecesariamente limitada. A título de ejemplo pueden citarse aquí algunos ejemplos: N-vinilformamida, vinilpiridina, ácido acrílico, hidroxietilacrilato, hidroxietilme-tacrilato.

ES 2 346 295 T3

Para una versión preferida del poliacrilato adhesivo por contacto según la invención, la mezcla de monómeros contiene como otro componente

5 (c) hasta el 30% en peso de compuestos vinílicos con grupos funcionales, como estireno, derivados de estireno, acetato de vinilo, etc.

Para ello son en particular apropiados uno o varios compuestos de vinilo escogidos del siguiente grupo:

10 ésteres vinílicos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, hidrocarburos etilénicamente no saturados de nitrilo.

Como ejemplos para este tipo de compuestos vinílicos pueden citarse aquí el acetato de vinilo, etilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo sin pretender limitar innecesariamente esta enumeración. Además, pueden emplearse todos los otros compuestos de vinilo comprendidos en el grupo antes citado, pero también cualesquiera otros compuestos de vinilo que no están comprendidos en la clase de compuestos citados más arriba.

15 La cantidad de las partículas poliméricas añadidas se elige ventajosamente de tal forma que su proporción en la mezcla de poliacrilato/partículas poliméricas es de hasta el 30% en peso, de preferencia hasta el 25% en peso, de preferencia hasta el 10% en peso, con la mayor preferencia hasta el 5% en peso. Mediante la cantidad de partículas poliméricas añadidas se puede ajustar el grado de reticulación deseado y con ello la dureza y la adhesividad de la masa adhesiva por contacto reticulada, resultante.

20 Las partículas poliméricas con las funcionalidades capaces de reticulación pueden en principio elegirse del grupo de todas las partículas poliméricas reticuladas con dichos grupos funcionales. Las partículas pueden a este respecto, ser de formas asimétricas aunque también pueden tener forma simétrica, en particular en forma de esferas. El tamaño de las partículas debe estar por debajo del grueso de capa de la posterior masa adhesiva por contacto de acrilato, cuando ésta se aplica sobre un soporte. En casos particulares, puede ser ventajoso que las partículas de mayor tamaño se empleen para obtener, por ejemplo, bandas adhesivas por contacto, reposicionables.

30 Se prefieren emplear las partículas poliméricas con un tamaño desde 1 hasta 500 μm , con más preferencia de 50 a 200 μm , con la mayor preferencia de 75 a 150 μm .

35 En las partículas esencialmente redondas, se denomina "tamaño" el diámetro de las partículas, y en las partículas que no tienen forma de esfera o son asimétricas se elige la longitud de la expansión más larga de las partículas, en el caso de las partículas en forma de barritas por ejemplo, se toma la longitud del eje longitudinal. Los tamaños se escogen de preferencia con la condición de que el grueso de la capa de la masa adhesiva por contacto, no sobrepase en un recubrimiento posterior, el material de soporte.

40 Los poliacrilatos provistos con artículos poliméricos pueden orientarse mediante procedimientos apropiados en, o después del, recubrimiento de tal forma, que la dirección de las partículas en la capa presenta una dirección preferente de forma que el tamaño de las partículas también puede escogerse de manera que el grueso de capa de la masa adhesiva por contacto sobrepase, sin que las partículas sobresalgan de la capa y actúen perjudicando, con respecto a la imagen homogénea o lisa del recubrimiento.

45 Como grupos funcionales Y y Z pueden emplearse independientemente entre sí, las hidrazinas, aminas, fenoles, cloruros de tosilo, isocianatos, aldehidos, carbonatos, fosfinas, carbodiimidias, N-metilmorfolinas, oxazolidina o grupos de ácido sulfónico, sin que esta enumeración pretenda ser limitativa.

50 Para adhesivos por contacto fundidos, puede ser particularmente ventajoso emplear como grupos funcionales, grupos isocianato, que estén bloqueados. En la patente US 5.510.443 se describen algunas variantes para el bloqueo de isocianatos. Bajo el nombre de isocianatos bloqueados, se comprenden grupos funcionales, los cuales bajo la influencia de la temperatura forman grupos isocianato y con ello se inicia una reacción.

55 Las reacciones de copulación entre los grupos funcionales X del poliacrilato y los grupos funcionales Y ó respectivamente Z de las partículas poliméricas pueden constituir en particular tanto reacciones de adición como también reacciones de sustitución.

60

65

ES 2 346 295 T3

Sobre las siguientes reacciones debe tenerse particularmente en cuenta a este respecto, que la lista no es sin embargo concluyente y sirve solamente para aclarar la invención a la vista de algunas reacciones de copulación a título de ejemplo:

Grupo X lateral del poliacrilato	Grupo Y ó respectivamente Z en las partículas poliméricas	Tipo de reacción
Anhídrido	Hidroxilo, alcoxilo, mercapto, tioéter, isocianato, amino, oxazol,...	Adición
Acido Ester	Hidroxilo Amino	Transesterificaciones y esterificaciones (substitución)
Hidroxilo Acido	Isocianato	Adición

Debe tenerse en cuenta que los grupos anteriores definidos como Y ó respectivamente Z, pueden estar también en el sentido de grupos X de poliacrilato, y los grupos funcionales anteriores definidos como X sirven entonces correspondientemente como grupos Y ó respectivamente Z de las partículas poliméricas. En correspondencia, lo dicho para estos grupos sirve entonces para la forma contraria.

Las partículas se componen de polímeros que pueden presentar temperaturas estáticas de transición vítrea muy diferentes. Los polímeros con una temperatura estática de transición vítrea inferior a los 25°C pueden presentar a temperatura ambiente propiedades adhesivas y con ello influir sobre las propiedades técnicas de adhesividad. Con mucha más preferencia se emplean sin embargo, los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a los 25°C. Ejemplos de los mismos son las esferas de PMMA (polimetilmetacrilato) o poliestireno. Estas esferas se obtienen por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, y están reticuladas.

En otro ejemplo preferido se emplean resinas de la firma Argonaut Technologies. Estas resinas pueden por ejemplo contener como grupos funcionales, hidrazinas, aminas, fenoles, cloruros de tosilo, isocianatos, aldehidos, carbonatos, fosfinas, carbodiimidas, N-metilmorfolinas, oxazolidina o grupos de ácido sulfónico, sin pretender ninguna limitación con esta enumeración. En una versión muy preferida de la masa adhesiva por contacto según la invención se emplean las resinas PS-Isocyanate^{PM} (firma Argonaut Technologies).

Según la invención se reivindica además un procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto, reticulada, a base de poliacrilatos, en la cual

- un poliacrilato, mediante polimerización con radicales de una mezcla de monómeros que contiene por lo menos los siguientes componentes

(a) del 60 al 99 por ciento en peso de ácido acrílico y derivados del ácido metacrílico, según la siguiente fórmula



en donde R₁ = H ó es CH₃ y R₂ = una cadena alquílica de 2 a 20 átomos de carbono.

(b) Del 1 al 10% en peso de monómeros de vinilo, acrílico y/o metacrilato, con un grupo X capaz de una copulación química,

se obtiene según un procedimiento de por sí ya conocido, de manera que el poliacrilato presenta grupos X libres,

- la masa adhesiva por contacto, se concentra para una obtener la masa fundida, hasta un contenido en disolvente < 2% en peso,

- la masa adhesiva por contacto, de la masa fundida, se mezcla por debajo de una temperatura de reacción crítica T, con partículas poliméricas reticuladas y funcionalizadas en una amasadora, en donde las partículas poliméricas por

ES 2 346 295 T3

lo menos contienen dos grupos funcionales Y y Z, los cuales son capaces con el grupo funcional X, de una copulación química en forma de una reacción de sustitución o de adición,

5 - se efectúa una reacción de reticulación, llevando la temperatura de la masa adhesiva por contacto a por lo menos la temperatura de reacción crítica T de manera que se consigue la reacción de copulación entre los grupos funcionales X del poliacrilato y los grupos funcionales Y y Z de las partículas poliméricas.

10 En gran manera, se emplean en el procedimiento según la invención, como grupos funcionales X, y/o como grupos funcionales Y, y/o como grupos funcionales Z, grupos isocianato bloqueados.

15 El procedimiento sirve también de preferencia, para que los poliacrilatos provistos con partículas poliméricas según la invención, se empleen en el procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto reticuladas. La cohesión de la masa adhesiva por contacto, ha sido empleada en primer lugar por la reticulación y, para el caso de que las partículas poliméricas se empleen con una alta temperatura de transición vítrea, para cambiar por integración de las partículas poliméricas, las propiedades viscoelásticas.

(c). A este respecto, es ventajoso que a la mezcla de monómeros pueda añadirse correspondientemente, el componente

20 Para la mezcla de monómeros, los componentes (a), (b) y (c), así como los grupos X, Y y Z, vale lo ya dicho precedentemente, y también lo descrito con más detalle referente a las partículas poliméricas.

25 La temperatura crítica T se define de tal forma que por debajo de la temperatura crítica (en el proceso de fusión en caliente) no tiene lugar una reacción entre los grupos X y los grupos Y y Z (o bien, el equilibrio de la reacción de copulación está en el lado del educto), por encima de la temperatura crítica sin embargo, tiene lugar una reacción con la suficiente velocidad, para conducir a una suficiente reticulación de los poliacrilatos. Así, la temperatura crítica puede corresponder esencialmente a la energía de activación de la reacción de copulación.

30 Para la polimerización se escogen los monómeros de forma que los poliacrilatos resultantes puedan ser empleados como masas adhesivas por contacto para usos industriales, en particular de manera que los poliacrilatos resultantes posean propiedades adhesivas por contacto correspondientemente al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" ("Manual de tecnología de adhesivos sensibles a la presión") de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York, 1989). Para estas aplicaciones, la temperatura de transición vítrea estática del poliacrilato resultante está ventajosamente por debajo de los 25°C.

35 La polimerización puede efectuarse en presencia de uno o varios disolventes orgánicos y/o en presencia de agua. En una versión preferida del procedimiento, están presentes también codisolventes o tensioactivos adicionales, como por ejemplo glicoles o sales de amonio de ácidos grasos.

40 Los procedimientos preferidos emplean el mínimo disolvente posible. Disolventes orgánicos apropiados o mezclas de disolventes son por ejemplo, los alcanos puros (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno), ésteres (éster etílico del ácido acético, ésteres propílico, butílico o hexílico del ácido acético), hidrocarburos halogenados (clorobenceno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y éteres (dietiléter, dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones acuosas de polimerización pueden mezclarse con un codisolvente miscible en agua o hidrófilo, para garantizar que la mezcla de reacción durante toda la adición del monómero esté en forma de una fase homogénea. Ventajosamente, los codisolventes utilizables para la presente invención, se escogen del siguiente grupo formado por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinos, N-alquil-pirrolidonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcoholes, derivados de hidroxietéres, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

55 Los poliacrilatos obtenidos presentan de preferencia un peso molecular medio M_w (promedio del peso) de 100.000 a 1.200.000 g/mol, con más preferencia entre 250.000 y 400.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio M_w tiene lugar mediante cromatografía de exclusión por tamaños, (cromatografía de permeación sobre gel, GPC) ó desorción/ionización con láser-espectrometría de masas, apoyada con matriz (MALDI-MS).

A continuación, se evapora el disolvente del polimerizado, y la masa de poliacrilato se sigue procesando, de preferencia como hotmelt de acrilato (masa fundida en caliente).

60 Para ello los poliacrilatos obtenidos como se ha descrito precedentemente, se concentran hasta obtener una masa de poliacrilato cuyo contenido en disolvente es $\leq 2\%$ en peso. Este procedimiento se efectúa de preferencia en una extrusora de concentración.

65 En una forma alternativa de procedimiento, el poliacrilato adhesivo por contacto puede seguirse procesando a partir de la solución.

La mezcla de partículas poliméricas funcionalizadas tiene lugar en función de la viscosidad del hotmelt de acrilato. Junto a las mezclas dinámicas pueden por ejemplo emplearse también extrusoras, como por ejemplo, ex-

ES 2 346 295 T3

trusionadoras de doble helicoide. Junto con ellas pueden también emplearse amasadoras. En general, el gradiente de cizallamiento debe ser lo más pequeño posible, con el fin de que las partículas poliméricas no se destruyan con el cizallamiento. Además las partículas poliméricas añadidas pueden servir como auxiliares de procesado en el procedimiento de Hotmelt. En el sentido de un efecto similar al de un rodamiento a bolas, la viscosidad del flujo del hotmelt de acrilato a procesar, disminuiría y con ello disminuiría también el cizallamiento perjudicial.

Además, la masa adhesiva por contacto de acrilato, puede también dispersarse en solución con las partículas poliméricas funcionalizadas.

Para el empleo de los poliacrilatos obtenidos por el procedimiento según la invención, como masas adhesivas por contacto, los poliacrilatos se mezclan opcionalmente para la optimización, por lo menos con una resina. El mezclado de la o de las resinas puede tener lugar antes o después del mezclado de las partículas poliméricas funcionalizadas. Como resinas de adición para la pegajosidad pueden emplearse sin excepción todas las resinas adhesivas conocidas precedentemente y descritas en la literatura. Deben citarse como representativas, las resinas de pino, de indeno y de colofonia, cuyos derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sales, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas terpénicas y resinas de terpenofenol así como de 5 a 9 átomos de carbono, así como otras resinas de hidrocarburos. Pueden emplearse cualesquiera combinaciones de éstas y otras resinas para ajustar las propiedades de la masa adhesiva resultante según se desee. En general se pueden emplear todas las resinas compatibles (solubles) con los correspondientes poliacrilatos, en particular nos remitimos a todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas hidrogenadas de hidrocarburos, resinas de hidrocarburos funcionales así como resinas naturales. Nos remitimos explícitamente a la presentación del estado actual de la ciencia en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" ("Manual de tecnología de los adhesivos sensibles a la presión"), de Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

En otro desarrollo ventajoso se añaden a la masa adhesiva por contacto uno o varios plastificantes, como por ejemplo, poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes Walö o resinas blandas.

Los Hotmelts de acrilato pueden mezclarse además con uno o varios aditivos como por ejemplo, conservantes, protectores de la luz, protectores de ozono, ácidos grasos, resinas, formadores de gérmenes, agentes esponjantes, agentes de mezclado y/o acelerantes.

Como acelerantes son apropiados por ejemplo, sustancias que pueden acelerar la reticulación térmica mediante la ayuda de partículas poliméricas. Aquí pueden ser apropiadas, según la reacción, los ácidos Lewis o Brönstedt o las bases Lewis o Brönstedt. Estos compuestos pueden también generarse *in situ* mediante la irradiación UV.

Además las masas adhesivas por contacto pueden mezclarse con otras sustancias de carga, como por ejemplo, fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, (micro) esferas de vidrio macizo o hueco, microesferas de otros materiales, ácido silícico, silicatos y tiza.

Además pueden añadirse ventajosamente sustancias reticuladas mediante irradiación, como por ejemplo acrilatos bi o multifuncionales, o uretanacrilatos bi o multifuncionales, isocianatos bi o multifuncionales o epóxidos bi o multifuncionales. Pueden emplearse también aquí otros compuestos bi o multifuncionales que sean capaces de reticular los poliacrilatos. Como fotoiniciadores son apropiados preferentemente los divisores Norrish tipo I y Norrish tipo II, en donde algunos ejemplos para ambas clases pueden ser los derivados de la benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, tioxantona, triazina, o fluoreno, en donde dicha enumeración no pretende ser completa.

En particular, para el empleo como masa adhesiva por contacto, es ventajoso para el procedimiento según la invención que el poliacrilato se aplique a partir de la masa fundida formando una capa Sobre un soporte o sobre un material de soporte. Por regla general el recubrimiento debe efectuarse a través de una tobera o mediante un cilindro lo más pronto posible después del mezclado de las partículas poliméricas funcionalizadas, para evitar las reticulaciones o gelificaciones durante el proceso de Hotmelt.

Alternativamente, la masa adhesiva por contacto de acrilato provista de partículas poliméricas capaces de una reticulación térmica, se puede aplicar convencionalmente a partir de la solución mediante una barra de pintado o puede aplicarse como un producto con un alto contenido en sólidos mediante una tobera y a continuación evaporar el disolvente.

Como materiales de soporte para la masa adhesiva por contacto, se emplean materiales corrientes y habituales para el experto, como por ejemplo láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), tejidos sin tejer, espumas, tejidos y láminas de tejido así como papel de separación (glasina, HDPE, LDPE). Esta enumeración no es concluyente.

Otro desarrollo del procedimiento según la invención es la reticulación térmica mediante las partículas poliméricas funcionalizadas. Aquí es de particular ventaja que la banda adhesiva por contacto después de la reticulación térmica todavía sufra un tratamiento térmico en un canal o túnel de calor. La temperatura debe ser aquí por encima de la temperatura de activación, necesaria para una reticulación térmica de las partículas poliméricas antes citadas. En una versión muy preferida la temperatura está por encima de los 100°C, y en una versión extremadamente preferida por

ES 2 346 295 T3

encima de los 140°C. La temperatura a aplicar puede estar limitada por el material de soporte de la banda adhesiva por contacto. Por regla general deben evitarse las descomposiciones térmicas del material de soporte.

5 Además puede efectuarse ventajosamente una reticulación por rayos UV, mediante una irradiación ultravioleta durante un corto tiempo en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm, en particular bajo el empleo de lámparas de alta presión de mercurio o de media presión de mercurio, con una potencia de 80 a 240 W/cm.

10 Además, se reivindica el empleo como masa adhesiva por contacto del poliacrilato obtenido según el procedimiento según la invención.

10 En particular, el empleo de la masa adhesiva por contacto de poliacrilato obtenida como se ha descrito, para producir una banda adhesiva, tiene la ventaja de que la masa adhesiva por contacto de poliacrilato puede ser aplicada por una cara o por las dos caras de un soporte.

15 Por regla general aumenta mediante la reticulación, la cohesión de la banda adhesiva por contacto. En correspondencia, pueden emplearse para aplicaciones industriales las bandas adhesivas por contacto obtenidas por el procedimiento según la invención, las cuales exigen altas temperaturas o altas cargas de cizallamiento.

20 Además pueden obtenerse bandas adhesivas por contacto reposicionables, mediante la adecuada elección de las partículas de polímero. Esto vale en particular para las bandas adhesivas por contacto con un grueso de capa que está por debajo del tamaño de partículas o esferas empleado.

25 Además, mediante la adecuada selección de las partículas de polímero puede reforzarse la fuerza adhesiva de las bandas adhesivas por contacto. Esto puede lograrse por ejemplo mediante esferas que tienen una temperatura de transición vítrea estática claramente inferior a los 25°C.

30 Además pueden obtenerse bandas adhesivas por contacto activables por el calor. Esto sirve para bandas adhesivas que a la temperatura ambiente y temperaturas elevadas no poseen ninguna pegajosidad ni fuerza adhesiva al tacto. Mediante la adición de las partículas poliméricas que a una determinada elevada temperatura se vuelven pegajosas de repente, se genera una fuerza adhesiva mediante las esferas de reticulación adhesivas en la matriz de otra manera no pegajosa, de manera que el producto se puede emplear como banda adhesiva por contacto.

35 Además, pueden obtenerse bandas adhesivas por contacto mediante la adición de partículas poliméricas, que poseen una mejor aptitud para el corte o respectivamente una mejor aptitud para ser troqueladas.

Ejemplos

Métodos de ensayo

40 Se emplearon los siguientes métodos de ensayo para evaluar las propiedades técnicas adhesivas así como también las propiedades generales de las masas adhesivas por contacto obtenidas.

Ensayo de la fuerza adhesiva a 180° (ensayo A)

45 Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva por contacto de acrilato, aplicado como una capa sobre poliéster, se aplicó sobre placas de acero. La tira adhesiva por contacto, se presionó por dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. A continuación se extrajo enseguida del sustrato, la banda adhesiva a razón de 300 mm/minuto y con un ángulo de 180°. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de la medición están expresados en N/cm y se determinan a partir de tres mediciones. Todas las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente.

Resistencia al cizallamiento (ensayo B1; B2)

55 Se aplicó una tira de 13 mm de ancho de la banda adhesiva, sobre una superficie lisa de acero, la cual había sido lavada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación fue de 20 mm x 13 mm (largo x ancho). A continuación se presionó la banda adhesiva con una presión de 2 kilos, cuatro veces sobre el soporte de acero. A 80°C se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva (B1), y a temperatura ambiente, un peso de 2 kg (B2). Los tiempos medidos de cizallamiento están expresados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Cromatografía de permeación sobre gel GPC (ensayo C)

65 La determinación del peso molecular medio M_w , y la polidispersidad PD se efectuó mediante la cromatografía de permeación sobre gel. Como eluyente se empleó el THF con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición tuvo lugar a 25°C. Como precolumna se empleó la PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, 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 un ID de 8,0 x 300 mm cada vez. La concentración de la muestra fue de 4 g/litro, la cantidad de flujo, 1,0 ml por minuto. La medición se efectuó frente a un estándar de PMMA.

ES 2 346 295 T3

Ejecución del proceso de Hotmelt en una amasadora de medición (método D)

El mezclado del hotmelt de acrilato con las partículas tuvo lugar en la amasadora de medición Rheomix 610p de la firma Haake. Como unidad motriz se disponía del aparato Rheocord RC 300p. El aparato se controló con el software PolyLab System. La amasadora se cargó cada vez con 52 g de masa adhesiva por contacto de acrilato, exenta de disolvente (- 80% grado de llenado), y eventualmente con las cantidades de resina descritas en los ejemplos, de la firma Argonaut Technologies. Los ensayos se efectuaron a una temperatura de amasado de 100°C, un número de revoluciones de 40 U/min y un tiempo de amasado de 30 segundos. A continuación, las muestras se recubrieron, mediante un aplicador de Hotmelt con dos cilindros calentados, con un grueso de 23 μm , con una lámina de PET provista de una "Saran-Primer" ("imprimación Saran"), con una aplicación de masa de 150 g/m², se calentó durante 15 minutos a 130°C en una estufa de secaje y a continuación se ensayaron las propiedades técnicas de adhesividad según los métodos de ensayo A y B1/B2.

Esferas de polímeros

Como esferas poliméricas funcionalizadas se emplearon las Polymer PS-Isocyanate Resins™ ("Resinas poliméricas de PS-isocianato") de la firma Argonaut Technologies. Estas resinas están 1% reticuladas, poseen una funcionalidad desde 1,0 hasta 1,7 mmol/g de polímero, y un tamaño de 75 hasta 150 micras.

Ejemplo 1a y 1b

Un reactor de 200 litros convencional para polimerizaciones con radicales, se cargó con 5 kg de ácido acrílico, 45,0 kg de 2-etilhexilacrilato, y 30 kg de acetona/bencina de límite de ebullición 60/95 (1:1). Después de 45 minutos de borboteo con gas nitrógeno con agitación, se elevó la temperatura del reactor a 58°C y se añadieron 20 g de nitrilo de ácido 2,2'-azoisobutírico (AIBN). A continuación se calentó el baño de calefacción externo a 75°C y la reacción tuvo lugar constantemente a esta temperatura externa. Después de 1 hora de reacción, se añadieron de nuevo 20 g de AIBN. Después de 2,5 horas y 5 horas se diluyó cada vez con 15 kg de acetona/bencina de límite de ebullición 60/95 (1:1). La reacción se interrumpió después de 48 horas de reacción y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, una parte de la masa adhesiva por contacto se concentró hasta obtener un hotmelt en una estufa de secaje al vacío a 10 Torr y 50°C durante 24 horas.

Para el ejemplo 1a, se procesó de nuevo el hotmelt puro sin adición de resina según el método D, para obtener una banda adhesiva por contacto.

Para el ejemplo 1b, se mezclaron 2 g de la resina de PS-isocianato de la firma Argonaut Technologies según el método D, y se siguió procesando hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Ejemplo 2a, 2b y 2c

La obtención tuvo lugar de forma análoga al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 5 kg de ácido acrílico, 45 kg de n-butilacrilato y 30 kg de acetona/bencina de límite de ebullición 60/95 (1: 1). Más tarde se emplearon idénticas cantidades de disolvente e iniciador, como se ha indicado en el ejemplo 1. Después del proceso de concentración se procedió análogamente al ejemplo 1.

Para el ejemplo 2^a, se siguió procesando el hotmelt puro sin adición de resina según el método C, hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Para el ejemplo 2b, se mezclaron 2 g de la resina PS-isocianato™ de la firma Argonaut Technologies según el método D y se continuó procesando hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Para el ejemplo 2c, se mezclaron 3 g de la resina PS-diisocianato™ de la firma Argonaut Technologies según el método D y se continuó procesando hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Ejemplos 3a, 3b y 3c

La obtención se efectuó análogamente al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 1 kg de ácido acrílico, 24,5 kg de 2-etilhexilacrilato, 24,5 kg de n-butilacrilato y 30 kg de acetona/bencina de límite de ebullición 60/95 (1:1). En otra versión se emplearon idénticas cantidades de disolventes e iniciadores como se ha indicado en el ejemplo 1. Después del proceso de concentración se procedió análogamente al ejemplo 1.

Para el ejemplo 3a, se procesó el hotmelt puro sin adición de resina según el método D, hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Para el ejemplo 3b, se mezclaron 2 g de la resina PS-isocianato™ de la firma Argonaut Technologies según el método D, y se continuó procesando hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Para el ejemplo 3c, se mezclaron 4 g de la resina PS-isocianato™ de la firma Argonaut Technologies según el método D, y se continuó procesando hasta obtener la banda adhesiva por contacto.

Resultados

Objeto de la invención es un poliacrilato con adición de partículas poliméricas funcionalizadas, un procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto de acrilato con ayuda de estos poliacrilatos y el empleo de la masa adhesiva por contacto resultante, para bandas adhesivas por contacto de acrilato. Una masa de poliacrilato se mezcla con partículas funcionalizadas, no pegajosas, reticuladas y en forma de esferas, se recubre como masa adhesiva por contacto sobre uno o varios materiales de soporte, y a continuación se inicia la reacción de reticulación mediante una activación térmica o con rayos UV. Mediante la reticulación aumenta la cohesión de la masa adhesiva por contacto y con ello también de la banda adhesiva por contacto correspondiente. Además se mejora la aptitud al corte de las masas adhesivas por contacto, de alta pegajosidad, mediante este proceso.

Los ejemplos 1^a, 2^a y 3^a, sirven para referencia y con-firman que las muestras no reticuladas no poseen apenas resistencia al cizallamiento (ver la tabla 1). Por el contrario, mediante la adición de resinas PSTM, se logra una evidente mejora. Estas resinas se pueden incorporar fácilmente en un proceso de amasado con calor, sin que la masa adhesiva por contacto gelifique. Después del recubrimiento puede lograrse mediante un subsiguiente atemperado a altas temperaturas, una reacción de los grupos isocianato de las resinas PSTM, y con ello aparece una evidente reticulación. De la tabla 1 se puede deducir que esto se pone de manifiesto en un drástico aumento de los tiempos de espera de cizallamiento.

Tabla 1			
Ejemplo	SSZ (80 °C, 10 N) Ensayo B1	SSZ (RT, 20 N) Ensayo B2	Acero KK [N/cm) Ensayo A
1 ^a	<5	<5	8,2
1b	+ 10.000	3570	6,8
2 ^a	<5	<5	8,8
2b	+ 10.000	6495	6,6
2c	+ 10.000	+ 10.000	5,9
3a	<5	<5	9,5
3b	+ 10.000	+ 2535	7,1
3c	+ 10.000	+ 4270	6,3
SSZ: tiempos de espera de cizallamiento RT: temperatura ambiente KK: fuerza adhesiva			

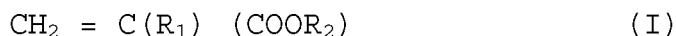
Los tiempos de espera de cizallamiento aumentan desde menos de 5 minutos con una fuerza de cizallamiento de 10 N a 80°C (ensayo B1), a claramente más de 10.000 minutos para todos los ejemplos. También, con una fuerza de cizallamiento de 20 N a temperatura ambiente (ensayo B2) puede observarse una mejora de menos de 5 minutos hasta más de 10.000 minutos (ejemplo 2c). Con ello se pueden también reticular térmicamente los hotmelts de acrilato con seguridad en un proceso de extrusión, lográndose también una mejora de las propiedades. La fuerza adhesiva del acero (ensayo A) disminuye por el contrario claramente al aumentar la resistencia al cizallamiento, lo cual puede explicarse de nuevo mediante el cambio de comportamiento viscoelástico.

ES 2 346 295 T3

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de un poliacrilato adhesivo por contacto, el cual puede obtenerse mediante polimerización con radicales de una mezcla de monómeros que contienen por lo menos los siguientes componentes

(a) del 60 al 99% en peso, de derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, según la siguiente fórmula



en donde $\text{R}_1 = \text{H}$ ó CH_3 , y $\text{R}_2 =$ una cadena alquílica de 1 a 20 átomos de carbono

(b) de 1 a 10% en peso, de monómeros de vinilo, acrílico y/o metacrilato, con un grupo X capaz de una copulación química,

puede obtenerse según uno de los procedimientos de por sí ya conocidos con partículas poliméricas reticuladas, las cuales contienen por lo menos dos grupos funcionales Y y Z, los cuales son apropiados con los grupos funcionales X, para poner en marcha una reacción de copulación química en forma de una reacción de sustitución o reacción de adición.

2. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada** porque,

la cantidad de las partículas poliméricas añadidas, referida al poliacrilato con las partículas poliméricas añadidas, es de hasta el 30% en peso, de preferencia hasta el 25% en peso, con más preferencia hasta el 10% en peso, con la mayor preferencia hasta el 5% en peso.

3. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque,

la mezcla de monómeros contiene como otros componentes

(c) hasta el 30% en peso de compuestos vinílicos con grupos funcionales como estireno, derivados de estireno, acetato de vinilo.

4. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque,

los artículos de polímero tienen un tamaño de 10 a 500 μm , de preferencia de 50 a 200 μm , con la mayor preferencia de 75 a 150 μm .

5. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque,

como partículas poliméricas se emplean partículas de polimetilmetacrilato y/o partículas de poliestireno.

6. Mezcla según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque,

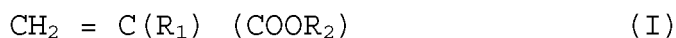
los grupos funcionales Y y Z de las partículas poliméricas, se escogen, independientemente entre sí, de la siguiente relación:

hidrazinas, aminas, fenoles, cloruro de tosilo, isocianatos, aldehidos, carbonatos, fosfinas, carbodiimidias, N-metil-morfolina, oxazolidina o grupos de ácido sulfónico.

7. Procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto reticulada a base de poliacrilatos, **caracterizado** porque,

- un poliacrilato mediante una polimerización con radicales de una mezcla de monómeros conteniendo por lo menos los siguientes componentes:

(a) del 60 al 99% en peso de derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, según la siguiente fórmula



en donde $\text{R}_1 = \text{H}$ ó CH_3 , y $\text{R}_2 =$ una cadena alquílica de 1 a 20 átomos de carbono

(b) de 1 a 10% en peso de monómeros de vinilo, acrílico y/o metacrilato, con un grupo X capaz de una copulación química,

ES 2 346 295 T3

se obtiene según uno de los procedimientos de por sí ya conocidos, de manera que el poliacrilato presenta grupos X libres,

5 - se concentra la masa adhesiva por contacto hasta obtener una masa fundida con un contenido en disolvente < 2% en peso,

10 - la masa adhesiva por contacto de la masa fundida, se mezcla en una amasadora a una temperatura inferior a la temperatura de reacción crítica T, con partículas poliméricas reticuladas y funcionalizadas, en donde las partículas poliméricas contienen por lo menos dos grupos funcionales Y y Z, los cuales con los grupos funcionales X, son capaces de una copulación química en forma de una reacción de sustitución o una reacción de adición,

15 - se efectúa una reacción de reticulación de esta clase llevando la temperatura de la masa adhesiva por contacto, a por lo menos la temperatura de reacción crítica T, de forma que se logra la reacción de copulación entre los grupos funcionales X del poliacrilato y los grupos funcionales Y y Z de las partículas poliméricas.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque,

como grupos funcionales X y/o como grupos funcionales Y y/o Z, se emplean grupos isocianato bloqueados.

20 9. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 7 u 8, en donde el poliacrilato mezclado con las partículas poliméricas se recubre sobre un material de soporte antes de la reacción de reticulación de la masa fundida.

10. Masa adhesiva por contacto que se obtiene según un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9.

25 11. Empleo de una masa adhesiva por contacto obtenida según uno de los procedimientos según por lo menos una de las reivindicaciones 7 a 9, para una banda adhesiva por un lado o por los dos lados.

30

35

40

45

50

55

60

65