



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 223**

51 Int. Cl.:
C08F 220/12 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01126370 .4**
96 Fecha de presentación : **07.11.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1213306**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.06.2002**

54 Título: **Soluciones de poliacrilatos que pueden ser reticulados por medio de rayos UV.**

30 Prioridad: **08.12.2000 DE 100 61 022**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Fink, Ralf, Dr.;**
Stöckelmann, Elmar;
Ladenberger, Volker y
Schumacher, Karl-Heinz

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 329 223 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 2 329 223 T3

DESCRIPCIÓN

Soluciones de poliacrilatos que pueden ser reticulados por medio de rayos UV.

5 Se han descrito poliacrilatos que pueden ser reticulados por medio de rayos UV y su empleo para pegamentos termofusibles, sensibles a la presión, por ejemplo, en la publicación EP-A-377 199.

10 Los poliacrilatos se preparan en soluciones acuosas por medio de una polimerización en solución. El disolvente se elimina posteriormente, por ejemplo según los métodos como los que han sido descritos en la publicación EP-A-655 465. La fusión obtenida puede ser aplicada sobre cualquier sustrato que se quiera. A continuación se reticulan los poliacrilatos por medio de una irradiación con luz UV; el fotoiniciador copolimerizable interviene en este caso en la reacción de reticulación con las cadenas polímeras contiguas.

15 Con frecuencia transcurre algún tiempo entre la obtención de los poliacrilatos y la eliminación del disolvente. De manera especial, es deseable mantener en solución orgánica a los poliacrilatos hasta su elaboración ulterior puesto que las soluciones pueden ser manipuladas fácilmente y pueden ser transportadas perfectamente.

20 Sin embargo, constituye un inconveniente la insuficiente estabilidad al almacenamiento de las soluciones. La insuficiente estabilidad al almacenamiento provoca especialmente un empeoramiento de las propiedades del pegamento durante la aplicación ulterior.

25 La tarea de la presente invención consistía, por lo tanto, en soluciones de poliacrilatos que pueden ser reticulados por medio de rayos UV en soluciones orgánicas, que fuesen estables al almacenamiento, es decir que no pudiese observarse un empeoramiento de las propiedades del producto con ocasión de un almacenamiento prolongado.

Por consiguiente, se encontraron las soluciones, que han sido definidas al principio, y su empleo como pegamentos termofusibles, sensibles a la presión.

30 La solución, de conformidad con la invención, contiene un copolímero de poliacrilato. En este caso se trata de un polímero, que puede ser obtenido por medio de una polimerización por medio de radicales de monómeros acrílicos, bajo cuya denominación se entienden así mismo los monómeros metacrílicos, y otros monómeros copolimerizables.

35 De manera preferente, el poliacrilato está constituido por, al menos, un 40% en peso, de manera especialmente preferente por, al menos, un 60% en peso, de una manera muy especialmente preferente por, al menos, un 80% en peso por (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono.

40 Deben citarse, de manera especial, los (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Se trata de un copolímero de poliacrilato que puede ser reticulado con luz UV. El fotoiniciador está enlazado sobre el poliacrilato.

45 Por medio de una irradiación con luz rica en energía, especialmente con luz UV, el fotoiniciador provoca una reticulación del polímero, de manera preferente por medio de una reacción química de injerto del fotoiniciador con una cadena polímera adyacente en el espacio. De manera especial, la reticulación puede llevarse a cabo por medio de la introducción de un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace C-H contiguo con formación de un agrupamiento -C-C-O-H.

50 El copolímero de poliacrilato contiene, de manera preferente, desde 0,0001 hasta 1 mol, de manera especialmente preferente desde 0,0002 hasta 0,1, de una manera muy especialmente preferente desde 0,0003 hasta 0,01 moles del fotoiniciador, o bien del grupo molecular enlazado sobre el polímero, que actúa como fotoiniciador, por cada 100 g de copolímero de poliacrilato.

55 El fotoiniciador se incorpora en la cadena polímera, de manera preferente, con ayuda de una copolimerización por medio de radicales. De manera preferente, el fotoiniciador contiene, con esta finalidad, un grupo acrílico o un grupo (met)acrílico.

60 Los fotoiniciadores copolimerizables, adecuados, son los derivados de acetofenona o los derivados de benzofenona, que contengan al menos un grupo, de manera preferente que contengan un grupo etilénicamente insaturado. El grupo etilénicamente insaturado está constituido, de manera preferente, por un grupo acrílico o por un grupo metacrílico.

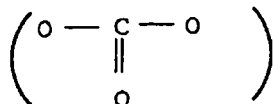
65 El grupo etilénicamente insaturado puede estar directamente enlazado sobre el anillo de fenilo del derivado de la acetofenona o del derivado de la benzofenona. En general se encuentra un grupo espaciador (distanciador) entre el anillo de fenilo y el grupo etilénicamente insaturado.

El grupo espaciador puede presentar, por ejemplo, un peso molecular de hasta 500 inclusive, de manera especial de hasta 300 inclusive o de 200 g/mol.

ES 2 329 223 T3

Los derivados adecuados de la acetofenona o de la benzofenona están descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-346 734, EP-A-377199 (primera reivindicación), DE-A-4 037 079 (primera reivindicación) y DE-A- 3 844 444 (primera reivindicación) y están divulgados de esta manera, también, en la presente solicitud. Los derivados preferentes de la acetofenona y de la benzofenona son aquellos en los que el enlace del grupo espaciador sobre el anillo de fenilo se lleva a cabo a través de un grupo carbonato

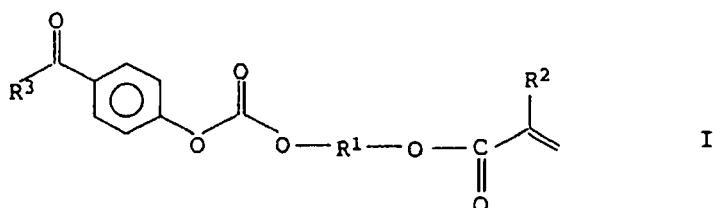
10



Son preferentes los compuestos de la fórmula:

15

20



25

en la que R¹ significa un resto orgánico con hasta 30 átomos de carbono inclusive, R² significa un átomo de H o un grupo metilo y R³ significa un grupo fenilo o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, substituido en caso dado.

30

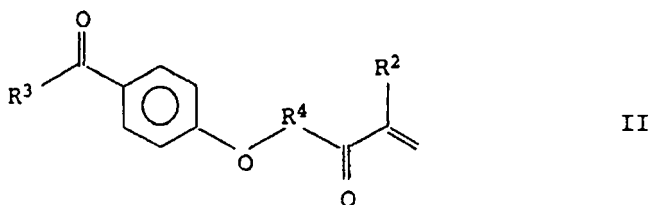
De manera especialmente preferente, R¹ significa un grupo alquileo, de manera especial significa un grupo alquileo con 2 hasta 8 átomos de carbono.

De manera especialmente preferente, R³ significa un grupo metilo o un grupo fenilo, de manera muy especialmente preferente significa un grupo fenilo.

35

Así mismo son preferentes los derivados de la acetofenona y de la benzofenona de la fórmula

40



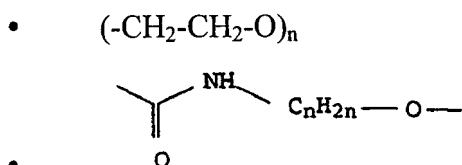
45

en la que R³ y R² tienen el significado anteriormente indicado y R⁴ puede significar:

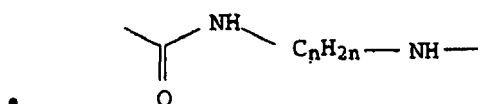
50

- un enlace sencillo,
- un resto R¹ con el significado que ha sido dado precedentemente y

55



60



65

significando n un número entero comprendido entre 1 y 12.

ES 2 329 223 T3

Los compuestos de la fórmula I son especialmente preferentes.

Otros monómeros, a partir de los cuales puede estar constituido el copolímero de poliacrilato, son, por ejemplo, los ésteres de vinilo de los ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono inclusive, los hidrocarburos vinilaromáticos con hasta 20 átomos de carbono inclusive, los nitrilos etilénicamente insaturados, los halogenuros de vinilo, los éteres de vinilo de los alcoholes que contienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, los hidrocarburos alifáticos con 2 hasta 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros.

Como compuestos vinilaromáticos entran en consideración, por ejemplo, el viniltolueno, el α -metilestireno y el β -metilestireno, el α -butilestireno, el 4-n-butilestireno, el 4-n-decilestireno y, de manera preferente, el estireno. Ejemplos de nitrilos son el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, que están substituidos con cloro, con flúor o con bromo, siendo preferentes el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno.

A título de viniléteres pueden citarse, por ejemplo, el vinilmetiléter o el vinilisobutiléter. Son preferentes los viniléteres de los alcoholes que contienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

Como hidrocarburos con 2 hasta 8 átomos de carbono y dos dobles enlaces olefínicos pueden citarse el butadieno, el isopreno y el cloropreno.

Así mismo, entran en consideración a título de otros monómeros, de manera especial, los monómeros con grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico. Son preferentes los grupos de ácido carboxílico. Pueden citarse, por ejemplo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico o el ácido fumárico.

Así mismo, otros monómeros son, por ejemplo, los monómeros que contienen grupos hidroxilo, de manera especial los (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, la (met)acrilamida.

Por otra parte, deben ser citados el mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, los (met)acrilatos de amino tal como el (met)acrilato de 2-aminoetilo.

Los monómeros, que portan, además del doble enlace, también otros grupos funcionales, por ejemplo isocianato, amino, hidroxilo, amido o glicidilo, pueden mejorar, por ejemplo, la adherencia sobre los sustratos.

El copolímero de poliacrilato tiene, de manera preferente, un valor K comprendido entre 30 y 80, de manera especialmente preferente comprendido entre 40 y 60, medido en tetrahidrofurano (solución al 1%, 21°C).

El valor K según Fikentscher es una magnitud del peso molecular y de la viscosidad del polímero.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero de poliacrilato está comprendida, de manera preferente, entre -60 y +10°C, de manera especialmente preferente está comprendida entre -55 y 0°C, de manera muy especialmente preferente está comprendida entre -55 y -10°C.

La temperatura de transición vítrea puede determinarse según métodos usuales tales como el análisis por calorimetría diferencial o Differential Scanning Calorimetry (véase por ejemplo la norma ASTM 3418/82), denominada "temperatura del punto medio -midpoint temperature-".

Los copolímeros de poliacrilato pueden ser preparados por medio de la copolimerización de los componentes monómeros por medio del empleo de iniciadores usuales de polimerización así como, en caso dado, de reguladores, llevándose a cabo la polimerización a las temperaturas usuales en substancia, en emulsión, por ejemplo en agua o en hidrocarburos líquidos, o en solución. De manera preferente, los copolímeros de poliacrilato se preparan por medio de una polimerización de los monómeros en disolventes, de manera especial en disolventes con un intervalo de ebullición comprendido entre 50 y 150°C, de manera preferente con un intervalo de ebullición comprendido entre 60 y 120°C, por medio del empleo de cantidades usuales de iniciadores de la polimerización, que se encuentran comprendidas en general entre un 0,01 y un 10, de manera especial comprendidas entre un 0,1 y un 4% en peso, referido al peso total de los monómeros.

En el caso de la polimerización en solución, entran en consideración como iniciadores de la polimerización, por ejemplo, los compuestos azoicos, los peróxidos de cetona y los peróxidos de alquilo.

La solución, de conformidad con la invención, contiene al copolímero de poliacrilato y, a título de disolventes, una cetona o un acetato de alquilo con un punto de ebullición situado por debajo de 150°C a 1 bar, especialmente por debajo de 130°C a 1 bar.

Las cetonas o los acetatos de alquilo adecuados tienen, en general, un peso molecular por debajo de 150 g/mol.

A título de ejemplo pueden citarse la acetona, la metiletilcetona (MEK), la metilisobutilcetona (MIBK), el éster de metilo del ácido acético o el éster de etilo del ácido acético.

ES 2 329 223 T3

Las cetonas son especialmente preferentes, de manera especial la MEK y la MIBK.

La metilisobutilcetona es muy especialmente preferente.

5 Las cetonas o los acetatos de alquilo o las mezclas de estas cetonas o de estos acetatos de alquilo son especialmente preferentes a título de disolvente único. Sin embargo, también pueden presentarse en mezcla con otros disolventes. En el caso de una mezcla de disolventes, de este tipo, la proporción de la cetona o del acetato de alquilo supone, como mínimo, un 50% en peso, referido a la cantidad total de los disolventes, de manera preferente supone, al menos, un 80% en peso, de manera especialmente preferente supone, al menos, un 95% en peso.

10 De una manera muy especialmente preferente, el disolvente está constituido únicamente o de manera exclusiva por metilisobutilcetona.

15 El disolvente puede ser empleado ya en el momento de la obtención del copolímero de poliacrilato, es decir en el momento de la polimerización de los monómeros, a título de disolvente. No obstante, puede ser empleado también otro disolvente diferente en el momento de la obtención de los copolímeros de poliacrilato y éste disolvente puede ser reemplazado ulteriormente por un disolvente o por una mezcla de disolventes de conformidad con la presente invención.

20 Las soluciones, de conformidad con la invención, son estables al almacenamiento. Los revestimientos de pegamento, preparados a partir de las soluciones, de conformidad con la invención, presentan buenas propiedades de pegamento, invariables incluso en el caso de prolongados tiempos de almacenamiento de las soluciones o bien en caso de elevadas temperaturas durante el almacenamiento, por ejemplo presentan una elevada resistencia al cizallamiento (como magnitud para la cohesión).

25 La solución, de conformidad con la invención, es adecuada como pegamento termofusible, sensible a la presión, y por lo tanto es adecuado para la obtención de recubrimientos de pegamentos termofusibles, sensibles a la presión, por ejemplo sobre etiquetas, sobre cintas adhesivas y láminas. Las etiquetas pueden ser, por ejemplo, de papel o de material sintético tal como de poliéster, de poliolefina o de PVC. Las cintas adhesivas o las láminas pueden estar constituidas, así mismo, por los materiales sintéticos que han sido citados precedentemente.

30 Para la obtención de los recubrimientos pueden aplicarse los pegamentos termofusibles, sensibles a la presión, preferentemente en forma de fusión sobre los substratos que deben ser recubiertos, es decir que el disolvente se elimina previamente de conformidad con procedimientos adecuados, de manera preferente hasta un contenido residual menor que un 0,5%, referido al copolímero de poliacrilato.

A continuación puede ser aplicada la composición en forma de fusión, es decir en general a temperaturas comprendidas entre 80 y 160°C, sobre los substratos, tales como, por ejemplo, los que han sido citados precedentemente.

40 Los espesores preferentes de capa están comprendidos entre 1 y 200 μm , de manera especialmente preferente entre 2 y 80, de manera muy especialmente preferente entre 5 y 80 μm .

Los copolímeros de poliacrilato, que pueden ser reticulados con luz UV, pueden ser irradiados entonces con irradiación rica en energía, de manera preferente con luz UV, de tal manera que se produzca una reticulación.

45 En general, los substratos recubiertos se disponen, con esta finalidad, sobre una cinta transportadora y la cinta transportadora se hace pasar por delante de una fuente de irradiación, por ejemplo de una lámpara UV.

El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración y de la intensidad de la irradiación.

50 De manera preferente, la energía de irradiación está comprendida, en total, entre 100 y 1.500 mJ/cm^2 de superficie irradiada.

55 Los substratos recubiertos, obtenidos, pueden encontrar aplicación, de manera preferente, como artículos autoadhesivos, tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas protectoras.

Los recubrimientos obtenidos de pegamentos termofusibles, reticulados con luz UV, tienen buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo tienen una buena adherencia y una elevada resistencia interna, incluso en el caso de tiempos de almacenamiento prolongados de la solución de conformidad con la invención.

60 Ejemplos

Se disolvió un copolímero de poliacrilato, constituido a partir de los monómeros formados por el acrilato de butilo, el acrilato de etilhexilo y el ácido acrílico y un fotoiniciador copolimerizado, en metilisobutilcetona (MIBK) y, con fines comparativos, se disolvió en iso-butanol. La cantidad fue de 4 kg por litro de disolvente.

Las soluciones se almacenaron a las temperaturas que han sido indicadas en la tabla y se tomaron muestras a intervalos de 2 horas.

ES 2 329 223 T3

El disolvente se eliminó inmediatamente de las muestras recogidas y el copolímero de poliacrilato se recubrió sobre una lámina de poliéster con un espesor de capa de 20 μm y se pegó sobre una chapa de acero.

5 A continuación, se determinó la resistencia al cizallamiento del cuerpo compuesto por medio de la sollicitación de la superficie pegada, con un tamaño de 25 x 25 mm, con un peso de 1 kg y la medida del tiempo hasta fracaso del cuerpo compuesto.

En la tabla se ha indicado el tiempo, al cabo del cual ha caído la resistencia al cizallamiento al 90% de su valor determinado como paso previo al almacenamiento.

10

Temperatura de almacenamiento	iso-Butanol	MiBK
15 80°C	35 h	> 72 h
100°C	15 h	> 72 h
20 120°C	10 h	> 72 h
130°C	6 h	> 72 h

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

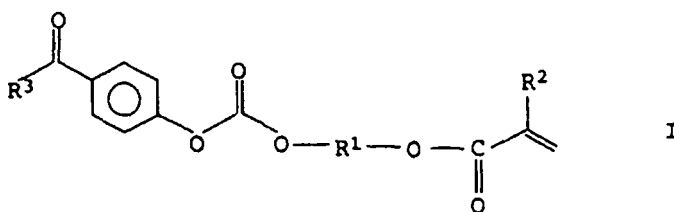
1. Soluciones de copolímeros de poliacrilato en un disolvente o en una mezcla de disolventes, **caracterizadas** porque los copolímeros de poliacrilato contienen, a título de comonómero, un fotoiniciador copolimerizable para la reticulación ulterior con luz UV y el disolvente está constituido por cetonas o por acetatos de alquilo con un punto de ebullición situado por debajo de 150°C a la presión normal o la mezcla de disolventes está constituida por, al menos, un 50% en peso, referido a la cantidad total de los disolventes, por estas cetona o por estos acetatos de alquilo.

2. Soluciones según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque los copolímeros de poliacrilato están constituidos, al menos, en un 60% en peso por (met)acrilatos de alquilo con 1 hasta 10 átomo de carbono.

3. Soluciones según la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas** porque el fotoiniciador copolimerizable está constituido por un derivado de acetofenona o por un derivado de benzofenona con un grupo etilénicamente insaturado, copolimerizable.

4. Soluciones según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas** porque el fotoiniciador copolimerizable está constituido por un derivado de acetofenona o por un derivado de benzofenona con, al menos, un grupo acrílico o un grupo metacrílico, que está enlazado sobre un anillo de fenilo del derivado de benzofenona o bien del derivado de acetofenona, directamente o a través de un grupo orgánico con un peso molecular máximo de 500 g/mol.

5. Soluciones según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque el fotoiniciador copolimerizable está constituido por un compuesto de la fórmula



en la que R¹ significa un resto orgánico con hasta 30 átomos de carbono inclusive, R² significa un átomo de H o un grupo metilo y R³ significa un grupo fenilo o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, en caso dado substituido.

6. Soluciones según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque el copolímero de poliacrilato contiene desde 0,0001 hasta 0,1 mol del fotoiniciador copolimerizable por cada 100 g de copolímero de poliacrilato.

7. Soluciones según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque el disolvente está constituido por metilisobutilcetona (MIBK) o la mezcla de disolventes está constituida por más de un 95% en peso de MIBK.

8. Procedimiento para la obtención de copolímeros de poliacrilato, que pueden ser almacenados, **caracterizado** porque la obtención del copolímero de poliacrilato se lleva a cabo por medio de la polimerización de los monómeros en un disolvente o en una mezcla de disolventes según una de las reivindicaciones 1 a 7 o, tras la obtención, se intercambia el disolvente empleado por un disolvente o por una mezcla de disolventes de según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Empleo de las soluciones según una de las reivindicaciones 1 a 8 para pegamentos termofusibles, sensibles a la presión.