



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 407**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02020113 .3**  
86 Fecha de presentación : **13.09.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1302521**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2003**

54 Título: **Adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión.**

30 Prioridad: **12.10.2001 DE 101 50 197**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2008**

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

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

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 300 407 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 2 300 407 T3

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión.

5 Este invento se refiere a adhesivos sensibles a presión elaborados a partir de poli(met-)acrilato, que son homogéneos y presentan una mínima fuerza de adherencia.

10 Para aplicaciones industriales se emplean frecuentemente cintas autoadhesivas de acrilato. Esto se emplea frecuentemente para uniones con pegamentos, que se llevan a cabo bajo un amplio margen de temperaturas o bien dónde se exige estabilidad frente a los productos disolventes, dónde los adhesivos sensibles a presión deben ser transparentes y finalmente inalterables por la presencia de oxígeno u ozono debiendo por ello mantenerse estables frente a las condiciones impuestas por la intemperie.

15 Para estas aplicaciones se han acreditado los adhesivos sensibles a presión de acrilato. Un inconveniente de estos adhesivos consiste en que los poli-acrilatos, por regla general son relativamente polares (por la cantidad de agrupaciones éster) y por ello dan lugar a efectos polares alternos con el sustrato. Como consecuencia aumenta con el tiempo la fuerza de adherencia y la cinta autoadhesiva permite ahora, solo con dificultad, retirarse de nuevo. En muchos casos se pegan a esta residuos de adhesivo sobre el sustrato. Las cintas autoadhesivas de poli-acrilato presentan por ello, por lo general, un comportamiento pelable, esto es que permiten su extracción.

20 Sin embargo existen una gran cantidad de otras aplicaciones, que a parte de un mínimo comportamiento pelable también exigen una mínima fuerza de adherencia. Precisamente cuando las cintas autoadhesivas por dar cumplimiento a cuanto ha motivado su aplicación, deben extraerse a mano, frecuentemente se piden y exigen menores fuerzas de adherencia.

25 De ello nace una demanda en cuanto a los adhesivos sensibles a presión de acrilato, que ofrecen de inmediato una mínima fuerza de adherencia al efectuar un pegado, sobre una superficie polar incluso después de largo tiempo de no haberse extraído y que permite extraerse de nuevo del sustrato de forma fácil y sin arrastrar ningún residuo del mismo.

30 Para solucionar este problema se siguieron diversas alternativas. Una posibilidad propone la reducción de la superficie de pegado mediante la práctica de relieves. Alternativas en este sentido se facilitaron los documentos WO 85/04602 A1, US 4,587,152, US 5,194,299, US 4,4889,234 y US 6,123,890. Mediante su composición química los adhesivos sensibles a presión allí presentados ofrecen todavía un comportamiento pelable o extraíble. La reversibilidad afecta a la reducción de la superficie auto-adherente.

35 Otra alternativa propone la modificación química, por ejemplo, mediante unidades de poli-siloxano (US 4,693,935). Por regla general mediante esta modificación se reduce la superficie adherente activa, sin embargo los restantes sectores presentan un comportamiento pelable.

40 Otra posibilidad consiste en la configuración de estructuras de dos fases. Así, por ejemplo, en el documento DE 28 56 009 A1 se mezcló ácido esteárico con un poli-acrilato, que fue reticulado mediante funciones epóxido. Por la selección de la polaridad del polímero básico se formó una mezcla de micro fases separadas con una parte porcentual del 5 al 15% de ácido esteárico, en dónde sobre la superficie se formaron ámbitos rígidos de ácido esteárico, que redujeron la fuerza de adherencia. Estas mezclas de dos fases presentan sin embargo por regla general, el inconveniente de que el sistema cuando se somete a una larga sollicitación bajo calor no se muestran estables y alteran su fuerza de adherencia. Así, puede ocurrir, por ejemplo que tras un prolongado tiempo de exposición bajo condiciones de temperaturas elevadas el ácido esteárico se refuerce en la superficie por saturación y con ello la fuerza adhesiva siga disminuyendo. En caso extremo la fuerza de adherencia alcanzará a reducirse hasta 0, y la cinta autoadhesiva perderá toda su capacidad de aplicación. Este fenómeno puede explicarse por un lado por la incompatibilidad con el polímero y por otro debido a que el ácido esteárico no es incorporado en el proceso de reticulación y por ello queda con libertad de movimiento dentro de la matriz polimérica.

45 Por regla general el ácido esteárico es para muchos adhesivos sensibles a presión no polares un material de relleno favorable. El ácido esteárico se emplea, por ejemplo, en los co-polímeros de acrílo-nitrilo-butadieno a modo de material de relleno o carga (US 4,117,199) o bien en las poli- $\alpha$ -olefinas (US 5,502,193) así como en las poliamidas, (US 6,238,732). La influencia ejercida sobre las características técnicas de adherencia permanece sin embargo sin explicar.

50 Con ello, existe la demanda para un adhesivo sensible a presión de poli-acrilato, que presenta sin llegar a ninguna modificación técnica (estructuración) o modificación química, una mínima fuerza adherencia sobre sustratos polares así como una excelente estabilidad térmica durante un periodo de tiempo mínimo de tres meses.

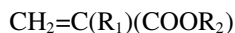
55 Sorprendente e imprevisiblemente para un especialista, el problema se soluciona mediante los adhesivos sensibles a presión a los que se refiere la invención, tal como se han presentado en la reivindicación principal así como, en las reivindicaciones secundarias.

60 A parte de esto, la invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión a base de poli-acrilato que contiene como mínimo una mezcla de

## ES 2 300 407 T3

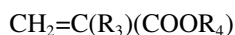
(i) un polímero consistente en una combinación de monómeros formada como mínimo por los siguientes componentes.

(i.a) 28 al 93'9% en peso (referida a la mezcla monomérica) de éster del ácido acrílico y del éster del ácido met-acrílico con la siguiente fórmula



En dónde  $\text{R}_1=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_2$ , es un resto alquilo lineal o reticulado con 1 a 14 átomos de carbono,

(i.b) 5 a 35% en peso (referido a la mezcla de monómeros) de éster del ácido acrílico y/o met-acrílico de la siguiente fórmula



en dónde  $\text{R}_3=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un resto alquilo alifático lineal o reticulado con como mínimo 16 átomos de carbono o bien un resto alifático cíclico como mínimo 9 átomos de carbono,

(i.c) 1.1 al 7% en peso (referido a la mezcla monomérica) ácido acrílico libre y/o ácido met-acrílico.

(ii) 1 al 10% en peso (referido a la mezcla polimérica) ácido esteárico, caracterizado porque,

- el adhesivo sensible a presión es homogéneo y no presenta ningún segmento con un tamaño superior de 5 nm.
- el adhesivo sensible a presión, con una aportación de masa de 20 gr/m<sup>2</sup>, presenta una fuerza adherente sobre acero como mínimo de 1'5 N/cm. y que está fuerza adherente tras una exposición a 50°C durante un periodo de 3 meses no varía más allá del 20%.

“Homogénea” en el sentido que se ha mencionado anteriormente significa que la mezcla polimérica es óptimamente compatible, esto significa que ópticamente (con el microscopio) no es posible reconocer ninguna falta de homogeneidad. Esto se evidencia especialmente por un aspecto claro del revestimiento sin ninguna turbidez. La compatibilidad subsiste hasta el nivel de un nanómetro, por consiguiente no tienen lugar fases de disgregación o formación de segmentos (zonas de distinta dureza, o de carácter blando), cuyo tamaño es superior a los 5 nm.

En una forma de realización preferida del adhesivo sensible a presión al que se refiere la invención las mezclas de monómero intervienen como componente

(i.d) agregando hasta el 30% en peso, de los monómeros insaturados olefínicos con grupos funcionales.

Muchas preferencias se otorga al empleo como monómeros en el sentido de componentes (i.a) a los monómeros acrílicos, a los ésteres de ácido acrílico y met-acrílico con grupos alquilo de 4 a 14 átomos, si bien preferentemente comprendiendo de 4 a 9 átomos de carbono. Ejemplos específicos sin querer establecer ninguna limitación respecto a esta enumeración, son el acrilato de n-butilo, el acrilato de n-pentilo, el acrilato n-hexilo, el acrilato n-heptilo, el acrilato de n-octilo, el acrilato de n-nonilo, el acrilato de laurilo y sus isómeros o ramificados, como por ejemplo el acrilato de 2-etilhexilo o bien el acrilato de isoctilo. Otras clases de combinaciones aplicables, que también se prefiere añadir en pequeñas cantidades (i.a) son por ejemplos los correspondientes metacrilatos.

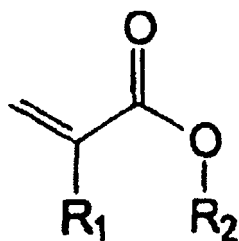
En el sentido de los componentes (i.b) se aplica preferentemente a modo de ésteres del ácido acrílico alifático de cadena larga, el acrilato de estearilo y/o como éster del ácido acrílico cíclico, el acrilato de isobornilo (enlace bi-cíclico) y/o el acrilato de adamantilo (enlace tri-cíclico). Junto a estos ejemplos pueden emplearse en principio otros ésteres del ácido acrílico con restos de alcoholes de cadena larga ( $\text{C} > 16$ ), dado que éstos presentan un carácter no polar suficiente y/o también pueden presentar estructuras cíclicas complicadas como puentes, jaulas, etc... según se dijo en los mencionados ejemplos. También en este caso está perfectamente indicado el empleo de los correspondientes enlaces met-acrílicos.

Para los monómeros del componente (i.d) se emplea éster vinílico, éter vinílico, halogenuro vinílico, halogenuro de vinilideno, enlaces vinilo con ciclos aromáticos y heterocíclicos en la posición  $\alpha$ . Aquí también se relacionan algunos ejemplos sin que esto sea de forma excluyente. Acetato de vinilo, formamida de vinilo, piridina de vinilo, éter de vinilo etilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo. En otra forma anticipada muy preferida para los monómeros del componente (i.d) se emplean monómeros con los siguientes grupos funcionales:

hidroxi, carboxi, epoxi, aminoácidos, isocianato o amino.

## ES 2 300 407 T3

En otra alternativa favorable se emplean para los componentes (i.d) monómeros acrílicos que se ajustan a la siguiente fórmula general,



dónde  $R_1=H$  ó  $CH_3$  y el resto  $OR_2$  representa al grupo funcional del adhesivo sensible a presión o bien contiene, por ejemplo una especialmente preferida disposición, esto es, un efecto H-Donor, que facilita una reticulación mediante radiación ultravioleta UV.

Ejemplos especialmente preferidos para componentes (i.d) son el acrilato de hidroxietilo, el acrilato hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, el alcohol de alilo, el anhídrido del ácido maleico, el anhídrido del ácido itacónico, ácido itacónico, la acrilamida y metacrilato de gliceridilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato t-butilfenilo, metacrilato t-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, Metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, acrilamida n-ter-butilo, metacrilamida n-metilo, metacrilamida n-(butoximetilo), acrilamida de n-metilo, acrilamida n-(etoximetilo), acrilamida n-isopropilo, ácido vinilacético, acrilato de tetrahidrofurfurilo, ácido  $\beta$ -acrilohiloxipropiónico, ácido triclor-acrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetil-acrílico, con todo ello esta enumeración en ningún caso pretende ser excluyente. En otra forma de realización preferente los adhesivos sensible a presión a los que se refiere la presente invención, emplean para el componente (i.d) enlaces vinílicos aromáticos en dónde se prefieren los núcleos aromáticos de componentes estructurales de  $C_4$  a  $C_{18}$  y también los que pueden contener átomos heterogéneos. Entre los ejemplos especialmente preferidos figuran el estireno, la piridina 4-vinilo, la eptalimida de n-vinilo, el estireno de metilo, estireno 3,4-dimetóxi, ácido 4- vinilbenzóico.

Como perfeccionamiento pueden mezclarse resinas a los adhesivos sensibles a presión de poli-acrilato. Como resinas promotoras de la adherencia adicional se tienen sin excepción todas las resinas adherentes aplicables descritas anteriormente y mencionadas en la bibliografía.

Como representantes de estas podemos hacer mención a las resinas de pino, indeno y colofonia, sus derivados y sales esterificadas, polimerizadas, hidrogenadas, las resinas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, las resinas de terpeno y las resinas de terpeno-fenólicas como la  $C_5-C_9$  así como otras resinas de hidrocarburos. Las combinaciones discrecionales de éstas y otras resinas pueden emplearse para ajustar según deseo las características y los adhesivos resultantes. En general pueden emplearse todas con las resinas compatibles de poli-acrilato(solubles), especialmente pueden prescribirse todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilo aromáticos, resinas de hidrocarburos a partir de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas de hidrocarburos funcionales así como las resinas naturales.

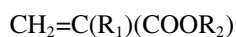
En la presentación del nivel actual de la técnica en el manual "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Sotas (de Nostrand, 1989) se ha hecho referencia detallada.

Por otra parte pueden agregarse opcionalmente plastificantes (agentes plastificantes), cargas por ejemplo (fibras, negro de humo, óxido de zinc, dióxido de titanio, carbonato cálcico, esferas de vidrio rellenas o huecas, micro esferas de otros materiales, ácido silícico, silicato, iniciadores, agentes hinchantes, agentes para la elaboración de compuestos e inhibidores del envejecimiento, por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de productos fotoprotectores.

Por otra parte la invención se refiere a un procedimiento, que está especialmente indicado para la elaboración de las masas sensibles a presión anteriormente descritas. En este caso se mezclará,

• en primer lugar una combinación monomérica conteniendo como mínimo los siguientes componentes

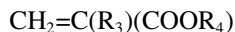
(i.a) del 28 al 93'9% (referido a la mezcla monomérica) en peso referido de un éster del ácido acrílico y éster del ácido met-acrílico con la siguiente fórmula



donde  $R_1=H$  ó  $CH_3$  y  $R_2$  es un resto alquilo lineal o ratificado con 1 a 14 átomos de carbono,

## ES 2 300 407 T3

- (i.b) 5 a 35% en peso (referido a la mezcla monomérica) de éster de ácido acrílico y/o del éster del ácido metacrílico con la siguiente fórmula



en donde  $\text{R}_3=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un resto alquilo alifático lineal o ramificado como mínimo con 16 átomos de carbono o bien un resto alifático cíclico como mínimo con 9 átomos de carbono

- (i.c) 1,1 a 7% en peso (referido a la mezcla monomérica) de ácido acrílico libre y/o ácido metacrílico polimerizando en forma de un polímero en el que el tal polímero es mezclado, con

(ii) 1 al 10% en peso de ácido esteárico

luego se agrega a la mezcla polimérica

(iii) 0,1 al 25% en peso de un reticulante térmico,

y de esta forma se efectúa la reticulación de la mezcla polimérica, de la que resultará el adhesivo sensible a presión.

Para la polimerización se seleccionan monómeros de forma que los polímeros resultantes puedan emplearse inicialmente como adhesivos sensibles a presión, especialmente del tipo cuyos polímeros resultantes tengan las características a las que se hacía referencia en el manual de la tecnología de los adhesivos sensibles a presión de Donatas Satas (de Nostrand, New York). Para éstas aplicaciones se sitúa la temperatura de transición vítrea estática del polímero resultante, convenientemente por debajo de los 15°C.

Para la elaboración de los adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión se realizan polimerizaciones de radicales convencionales o bien polimerizaciones de radicales controlados. Para la polimerizaciones de radicales corrientes se emplean preferentemente sistemas iniciadores que adicionalmente contienen otros iniciadores de radicales para la polimerización, especialmente iniciadores que por disociación térmica generan radicales azo o peroxo. Sin embargo en este caso resultan especialmente indicados todos los iniciadores usuales conocidos para acrilatos. La producción de radicales centrados en C ha sido descrito en el artículo de Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol E19a S.60-147. Estos métodos se utilizan análogamente de forma preferente.

Ejemplos en cuanto a las fuentes para disponer de este tipo radicales son los peróxidos, los hidroperóxidos y los enlaces azo, y como algunos de los iniciadores de radicales típicos, a citar como ejemplos no excluyentes son los que se relacionan a continuación: peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidro-peróxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido Di-t-butilo, azodisácido de butilonitrilo, acetilperóxido de ciclohexilsulfonilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de t-butilo, picanolbenceno. Utilizados en una disposición muy preferente como iniciador de radicales figura el 1,1'-azo-bis-(ácido nitrílico-ciclohexan carbónico)(Vaso 88™ de la compañía DuPont).

Los pesos moleculares medios,  $M_n$  de los adhesivos sensibles a presión que se originan por la polimerización de radicales controlables se seleccionan de forma que alcancen un nivel del orden de 20.000 y 2.000.000 g/mol; especial para la siguiente aplicación como adhesivos en fase fundida se prepararán adhesivos sensibles a presión con pesos moleculares medios  $M_n$  de 100.000 a 500.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se realiza mediante cromatografía de gran resolución (cromatografía por separación por permeabilidad en fase de gel, SEC o GPC) o bien, espectrometría de masas por desorción / ionización de la matriz con asistencia de láser (MALDI-MS).

La polimerización puede realizarse en masa, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezcla con productos disolventes orgánicos y agua. En este caso se pretende que la cantidad de producto disolvente empleado se mantenga lo más baja posible. Los productos disolventes orgánicos idóneos o las mezclas de productos disolventes consisten en alcanos puros (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (benzeno, tolueno, chileno), ésteres (etiléster del ácido acético, propil-butyl-exil éster del ácido acético), hidrocarburos alogenados (clorobenceno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicol mono-metileter) y éteres (éter de dietilo, éter de dibutilo) o mezcla de ellos. Las reacciones polimerización acuosas pueden efectuarse con productos co-disolventes, miscibles en agua ó hidrófilos, para garantizar que la mezcla reactiva está presente en forma de fase homogénea durante la reacción del monómero. Los agentes co-disolventes que conviene utilizar para los fines de la presente invención se seleccionarán entre un grupo formado por los alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, éteres de glicol y pirrolidinas, pirrolidinonas de n-alquilo, pirridinonas de n-alquilo, glicoles de polietileno, glicoles de polipropileno, amidas, ácidos carbónicos y sus sales, ésteres, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcoholes, derivados de hidroxiéter, amino alcoholes, cetonas y similares, así como los derivados y mezclas de ellos.

El tiempo de polimerización presenta una duración según reacción y temperatura entre 4 y 72 horas. Cuanto superior sea la temperatura de reacción a elegir, significa que tanto mayor será la estabilidad térmica de la mezcla en reacción y tanto más corta podrá seleccionarse la temperatura de la reacción.



## ES 2 300 407 T3

Los ejemplos para restos alquilo, que contienen de 1 a 18 átomos de carbono de 1 a 18 son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, teoctilo, nonilo, decilo, undecilo, tricilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

5 Ejemplos en cuanto a los restos alqueno con 3 a 18 átomos de carbono son propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4 pentadienilo, 3-metilo-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2 dodecenilo, isododecenilo y oleilo.

Ejemplo en cuanto a los alquinos con 3 a 18 átomos de carbono son propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, n-2-octinilo y n-2-octadecinilo.

10

Ejemplos en cuanto a los restos alquilo sustituidos por hidroxilo son hidroxipropilo, hidroxibutilo, o hidroxihexilo.

Ejemplos en cuanto a los restos alquilo sustituidos por halógenos, diclorobutilo, monobromobutilo o triclorohexilo.

15

Un resto alquilo éter  $C_2-C_{18}$  idóneo como mínimo con un átomo de oxígeno en la cadena de hidrocarburo es por ejemplo  $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ .

Como restos de cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  sirven especialmente el ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, o trimetilciclohexilo.

20

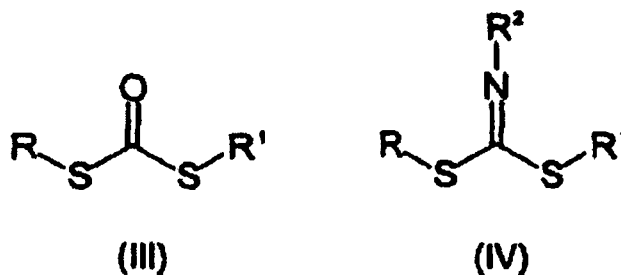
Como restos arilo  $C_6-C_{18}$  sirven por ejemplo fenilo, naftilo, bencilo, 4-ter-butilbencilo o otros fenilos sustituidos, como por ejemplo etilo, tolueno, chileno, mesitileno, iso-propilbenzeno, di-clorobenceno o bromotolueno.

25

Las relaciones anteriores sirven solo como ejemplo para cada uno de los grupos de enlace y no presentan en ningún caso ser concluyentes.

Además también los enlaces de los siguientes tipos pueden utilizarse como reactivos para control

30



40

45 en donde  $R^2$ , así mismo independiente de R y  $R^1$  pueden seleccionarse del grupo presentado arriba para estos restos.

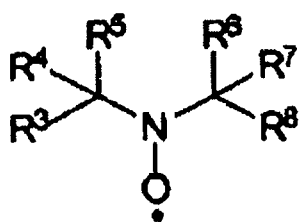
En el "proceso RAFT" convencional, la mayoría de las veces se polimerizará solo en reacciones reducidas (WO98/01478 A1), para conseguir en lo posible estrechas distribuciones de pesos moleculares. Mediante la reducción de las reacciones estos polímeros no podrán emplearse como adhesivos sensibles a presión y especialmente tampoco como adhesivos en fase fundida. Dado que el alto porcentaje de monómero residual, influye negativamente en las características técnicas exigidas a los adhesivos cuyos monómeros residuales contaminan el reciclado de disolvente en el proceso de reconcentración y la correspondiente cinta autoadhesiva que debe presentar un comportamiento de salida muy exigente. Para soslayar este inconveniente restrictivo de las reacciones, se sigue un procedimiento especialmente preferido que consiste en reiniciar varias veces la polimerización.

55

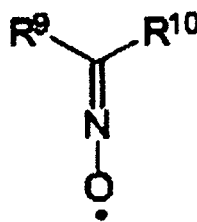
Como método alternativo para la polimerización con radicales controlados pueden llevarse a cabo polimerizaciones controladas con nitróxido. Para la estabilización de los radicales se emplearán de forma preferente y favorable económicamente los tipos nitróxido (Va) y (Vb).

60

65



(Va)



(Vb)

donde  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  son independientes entre sí y representan a los siguientes enlaces o átomos:

- i) halogenuros, por ejemplo, cloro, bromo o yodo
- ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 a 20 átomos de carbono que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos,
- iii) ésteres-COOR<sup>11</sup>, alcóxidos-OR<sup>12</sup> y/o fosfonatos-PO(OR<sup>13</sup>)<sub>2</sub>,  
en donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  responden a restos de los grupos ii).

Combinaciones de (Va) o (Vb) que pueden también enlazar en las cadenas poliméricas de cualquier tipo (preferentemente en el sentido de que como mínimo uno de los arriba mencionados restos representa a una cadena polimérica de este tipo) y por ello puede utilizarse en la construcción del bloque polimérico a modo de macro radical o macro regulador.

Más preferencia se concederá a los reguladores controlados para la polimerización de las combinaciones del tipo:

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXIL), 3-carbamoni-PROXIL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexilo-PROXIL, 3-oxo-PROXIL, 3-hidroxilimina-PROXIL, 3-aminometil-PROXIL, 3-metoxi-PROXIL, 3-t-butilo-PROXIL, 3,4-di-t-butilo PROXIL.

- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinioxi(TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo.

- Nitróxido N-ter-butyl-1-cenil-2-metilpropilo
- Nitróxido N-ter-butyl-1-(2-naftil)-2-metilpropilo
- Nitróxido N-ter-butyl-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo
- Nitróxido N-ter-butyl-1-dibencilfósfono-2,2-dimetilpropilo
- Nitróxido N-(1-fenil-2-metilpropilo)-1-dietilfosfono-1-metiletilo
- Nitróxido di-t-butilo
- Nitróxido difenilo
- Nitróxido t-butyl-t-amilo.

El documento US 4,581,429 A da a conocer un procedimiento para la polimerización de radicales controlados, que utiliza como iniciador un compuesto de la fórmula  $R'R''N-O-Y$ , en donde Y es una especie de radical libre que puede polimerizar un monómero no saturado. Las reacciones presentan sin embargo en general, poca conversión. Especialmente problemática es la polimerización de los acrilatos, que solo producen muy bajos rendimientos y masas moleculares. WO 98/13392 A1 describe los compuestos alcóxi amino de cadena abierta que presentan una muestra asimétrica de sustitución. El documento EP 735 052 A1 da a conocer un procedimiento para la elaboración de elastómeros termoplásticos con distribuciones estrechas de masas moleculares. El documento WO 96/24620 A1 describe un procedimiento para polimerización en el que se emplean compuestos con radicales muy especiales, como por ejem-

## ES 2 300 407 T3

5 plo los nitróxidos conteniendo fósforo, que se basan en imidazolidina. El documento WO 98/44008 A1 publica un nitroxilo especial que se basa en morfolina, piperazinona, piperazindionas. DE 199 49 352 A1 describe la alcóxiamina heterocíclica reguladora en polimerizaciones controladas con radicales. Los respectivos perfeccionamientos de las alcóxiaminas o de los correspondientes nitróxidos libres mejoran la eficacia para la elaboración de los poli-acrilatos (Hawler, aportación a la junta general de la sociedad química americana, primavera 1997, Husemann, aportación al IUPAC World-Polymer-Meeting 1998, en Costa de Oro).

10 Como método alternativo de polimerización controlada puede emplearse ventajosamente para síntesis de los adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión, la polimerización por transferencia atómica de radicales (ATRP), en donde como iniciadores se emplean preferentemente halogenuros mono-funcionales, di-funcionales, secundarios o bien terciarios y para la abstracción del o de los halogenuros Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o bien complejos AU (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841346A1; EP850957A1). Las diferentes posibilidades de ATRP se describen más adelante en los documentos US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

15 Los poli-acrilatos elaborados preferentemente por uno de los procedimientos descritos anteriormente en adelante se reticulan, para lo cual está especialmente indicado el empleo de un reticulante térmico que reaccione por efecto del calor. Como reticulantes están especialmente indicados, por ejemplo, los quelatos metálicos, los isocianatos multi-funcionales o las aminas multi-funcionales. Para el caso de una reticulación adicional mediante un mecanismo de radicales pueden emplearse con ventaja también como reticulantes los acrilatos multi-funcionales.

20 Como reticulantes térmicos resultan idóneos, por ejemplo el acetilacetato de aluminio (III), acetilacetato de titanio (IV) o el acetilacetato de hierro (III). Así mismo pueden utilizarse también, para la reticulación por ejemplo, los correspondientes compuestos de circonio. Además de los acetatos de acetilo resultan idóneos los correspondientes óxidos metálicos, por ejemplo el n-butoxido de titanio (IV) o el iso-propóxido de titanio (IV).

25 Por otra parte para la reticulación térmica pueden emplearse así mismo los isocianatos multi-funcionales, a los que aquí se hace especial referencia mencionando al isocianato de la firma Bayer con el nombre comercial de Desmodur. Otros reticulantes pueden ser los epóxidos multi-funcionales, la aziridina, la oxazolidina, o la carbodiimida.

30 Antes de la reticulación es conveniente que se apliquen los poli-acrilatos sobre un soporte. El revestimiento se efectúa en disolución o bien por aplicación en fase fundida sobre el material soporte. Para la aplicación de la fase fundida, el disolvente es extraído en una extrusora de reconcentración a baja presión, para lo cual puede emplearse una extrusora de mono o doble usillo, que convenientemente destile el disolvente en varias o en la misma fase de vacío y que disponga de un sistema de precalentamiento para la alimentación. El poli-acrilato se reticula luego sobre el soporte.

35 Como material soporte para los adhesivos sensibles a presión, por ejemplo para cintas autoadhesivas se emplean los materiales corrientes y usuales que disponen los especialistas, como las láminas de: (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), velos, espumas, tejidos a la plana y estructuras laminares tejidas, así como papel separador (glasina, HDPE, LDPE). Esta enumeración no pretende en ningún caso ser excluyente.

40 Para una reticulación opcional con luz UV pueden agregarse a los adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión, foto iniciadores absorbentes de ultravioletas. Los foto-iniciadores utilizables que pueden emplearse muy bien son el éter de benzoina, como por ejemplo, metil-éter de benzoina y el propil-éter de benzoina, la acetofenona sustituida como por ejemplo la 2,2-dietoxiacetofenona (distribuida como Irgacure 651 por la compañía Ciba Geigy), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, ketola sustituida, como por ejemplo 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos, como por ejemplo cloruro de sulfonilo 2-naftilo y oximas foto-activas como por ejemplo oximas de 1-fenilo-1,2-propandion-2(0-etoxicarbonilo).

50 Los arriba mencionados foto-iniciadores y demás utilizables, con otros del tipo Norris I o Norris II pueden contener los siguientes restos: benzofenona, acetofenona, benzilo, benzoina, hidroxialquilfenona, fenilcicloexilcetona, atrachinona, fosfinóxido de trimetil benzoilo, morfolinacetona de metiltiofenilo, aminoacetona, azobenzoina, tiochantoma, hexarilbisimidazol, triazina o fluorenona, para lo cual cada uno de estos restos puede ser sustituido adicionalmente con uno o varios átomos halógenos y/o uno o varios grupos alquilo y/o uno o varios grupos amino o bien grupos hidroxilo. Un resumen representativo nos lo facilita Fouassier, en "Fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado: fundamentos y aplicaciones" editorial Hanser-Verlag, Munich 1995. Como complemento puede recurrirse a Carroy *et al.* en "Química y tecnología de UV y formulación de EB para revestimientos, tintas y pinturas", Oldring (Hrsg.) 1994 SITA, Londres.

60 Por otra parte existe la posibilidad de reticular los adhesivos de poli-acrilato sensibles a presión con radiaciones de electrones. Los dispositivos típicos para irradiación que pueden emplearse son los sistemas de cátodo lineal, los sistemas escáner respectivamente sistemas de segmento catódico siempre que se trate de un acelerante de radiaciones de electrones. Una amplia descripción del nivel actual de la técnica y de los parámetros más importantes del procedimiento se encuentran en Skelhorne, en "Tratamiento con haz electrónico en la Química y Tecnología de formulaciones UV y EB para revestimientos, tintas y pinturas" Vol.1, 1991, SITA, Londres. Las tensiones típicas para la aceleración se sitúan en la gama entre 50 kV y 500 kV, preferentemente 80 kV y 300 kV. Las dosificaciones de dispersión empleadas oscilan entre 5 a 150 kGy, especialmente entre 20 y 100 kGy.

## ES 2 300 407 T3

Finalmente se refiere la invención al empleo de los adhesivos sensibles a presión descritos anteriormente así como a los adhesivos sensibles a presión elaborados como anteriormente se ha descrito destinados para una cinta adhesiva por uno o por los dos lados, consistente como mínimo en un soporte y en una capa de una masa adhesiva.

5 Una aplicación favorable se encuentra en una cinta adhesiva, que presenta una estructura de producto de varias capas, en la que como mínimo una de las capas consiste en un adhesivo sensible a presión del tipo al que se refiere la invención, a la que preferentemente se da un espesor mínimo de  $5 \mu\text{m}$ , si bien es preferible que sea de  $10 \mu\text{m}$ .

10 Como material soporte para este tipo de cintas sensibles a presión están especialmente indicados los materiales soporte ya descritos anteriormente.

15 El adhesivo de poli-acrilato sensible a presión al que se refiere la presente invención, puede separarse del acero sin dejar residuos y sin producir deterioro alguno. De modo que las cintas adhesivas dotadas especialmente de las condiciones conveniente pueden pegarse sobre acero de forma reversible.

### Ejemplos

#### Métodos de ensayo

##### A. Fuerza adherente

20 El ensayo de la resistencia al pelado (fuerza de adherencia) se realiza según PSTC-1. Sobre una lámina de PET  $25 \mu\text{m}$  de espesor se aplica una capa de adhesivo de  $20 \text{ g/m}^2$ .

25 Una tira de 2 cm de ancho de esta muestra se pega sobre una placa de acero haciendo pasar 3 veces rodando por encima en carrera doble con un rodillo de 2 kg de peso. La placa se fija y las tiras autoadhesivas son extraídas tirando de por sus extremos libres fijados en una máquina para ensayos a atracción formando un ángulo de pelado de  $180^\circ$  y avanzando a una velocidad de 300 mm/min.

##### B. Exposición térmica-fuerza de adherencia

Sobre una lámina de PET de 25mm de espesor se aplica una capa autoadhesiva de  $20 \text{ g/m}^2$ .

35 Una tira de 2 cm de ancho de esta muestra se dispone en un armario o estufa para secado durante 3 meses a  $60^\circ\text{C}$ . A continuación se pega sobre una placa de acero haciendo pasar 3 veces rodando por encima en doble carrera un rodillo de 2 kg de peso. La placa se fija en una máquina para ensayos a atracción y la tira autoadhesiva es extraída tirando por su extremo libre con la máquina para ensayos a tracción, formando un ángulo de extracción o pelado de  $180^\circ$ , avanzando a una velocidad de 300 mm/min.

##### C. Fuerza de adherencia-procedimiento de extracción o pelado

40 Ensayo de resistencia al pelado (fuerza de adherencia) se realiza según la norma PSTC-1. Sobre una lámina de PET de 25 mm de espesor se aplica una capa de adhesivo sensible a la presión de  $100 \mu\text{m}$  de espesor. Una tira de 2 cm de ancho de esta muestra se pega sobre una placa de acero pasando 3 veces rodando en carrera doble por encima con un rodillo de 2 kg de peso. Tras 72 horas de pegado la placa se libera y las tiras autoadhesivas son extraídas tirando por su extremo libre con una máquina de ensayos a tracción formando un ángulo de extracción o pelado de  $180^\circ$  y a una velocidad de 300 mm/min.

##### D. Microscopio para fuerza atómica (AFM)

55 Las determinaciones AFM se realizaron mediante un microscopio, para determinación de fuerza por barrido, Explorer de la firma Topometrix. La zona escaneada fue de  $100 \mu\text{m}$  en sentido lateral y  $10 \mu\text{m}$  en sentido z. La determinación se efectuó en modo operativo Pulse Force (s.D. Sarid, Scanning Force Microscopy, en Oxford Series on Optical Sciens, M.Lapp, H.Stark, Eds. Oxford University Press 1991). El osciloscopio acumulador provenía de la firma Tektronik, el voladizo Cantilever FMR50, de la firma Nanosensors ( $1 \text{ N m}^{-1} < k_{\text{lever}} < 5 \text{ N m}^{-1}$ ).

##### E. Cromatografía por separación por permeabilidad con gel GPC

60 La determinación del peso molecular medio  $M_n$  y la polidispersidad PD se realizó mediante la cromatografía de permeabilidad de un gel. Como eluyente se empleó THF (tetrahidrofurano) con 0,1 volumen % de ácido trifluoracético. La determinación se efectuó a  $25^\circ\text{C}$ . Como columna previa se utilizó PSS-SDV,  $5 \mu, 10^3 \text{ A}$ , ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se utilizaron columnas de PSS-SDV,  $5 \mu, 10^3$  así como  $10^5$  y  $10^6$  siempre con ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras fue de 4 g/l, y el caudal de paso de la corriente 1,0 mm/min. Todo ello se determinó por comparación con las normas de PMMA.

## ES 2 300 407 T3

### Elaboración de las probetas

#### Ejemplo 1

5 Se llenó un reactor de vidrio de 2 L convencional para polimerización con radicales, con 8 g de ácido acrílico, 272 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: gasolina con límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras 45 min de circulación de gas nitrógeno, y sometiendo a agitación el reactor se recalentó a 58°C y se agregaron 0'2 g azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup> de la compañía DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación el baño calefactor exterior se recalentó hasta 75°C y la reacción se continuo manteniéndose constante a esta temperatura exterior. Tras una hora de tiempo de reacción se volvieron a agregar 0'2 g AIBN disueltos en 10 g de acetona. Tras 5 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxi-bis-(4-ter-butilciclohexanilo)-peróxi-dicarbonato (Percadox 16<sup>TM</sup>, de la compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 6 h se efectuó una dilución con 100 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. Tras 7 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxi-bis-(4-ter-buticiclohexanino) (percadox 16<sup>TM</sup>, de la compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 h efectuó una dilución con 150 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. La reacción se detuvo tras 24 h de tiempo de reacción y se procedió a enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación el poli-acrilato se diluyó con 06% en peso de acetilacetato de aluminio (III) (3% de solución de acetona) y se mezcló el 4% en peso de ácido esteárico, hasta un contenido en sólidos del 30%, diluida con gasolina con punto de ebullición 60/95 y luego en solución se aplicó sobre una lámina PET como revestimiento. Después de secar durante 30 min a 120°C La aportación de masa fue de 20 g/m<sup>2</sup>. Para efectuar el análisis de las características técnicas de adhesión se siguieron los métodos de ensayo A, B y C.

#### Ejemplo 2

25 Se procedió de forma análoga al ejemplo 1, el poli-acrilato se mezcló con el 5% en peso de ácido esteárico y se reticuló. Para analizar las características de adherencia se siguió los métodos de ensayo A, B y C.

#### Ejemplo 3

30 Se procedió de forma análoga al ejemplo 1. Poli-acrilato se mezcló con el 4% en peso de ácido esteárico y se reticuló. Para analizar las características técnicas de adherencia se siguieron los mismos métodos de ensayo A, B y C.

#### Ejemplo 4

35 Se llenó un reactor de vidrio de 2 L convencional para polimerizaciones con radicales, con 8 g de ácido acrílico, 312 g de acrilato-2-etilhexilo, 80 g acrilato de isobornilo y 170 g de acetona: gasolina con límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras 45 min de circulación de gas nitrógeno bajo agitación reactor se recalentó hasta 58°C y se agregaron 2 g de azoisobutironitrilo (AIBM Vazo 64<sup>TM</sup>, de la compañía, DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación el baño calefactor exterior se recalentó a 75°C y se realizó la reacción de forma constante a esta temperatura exterior. Tras 1 h de tiempo de reacción se agregaron de nuevo 0'2 g de AIBM disueltos en 3 g de acetona. Tras 5 h de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peroxido-ter-bis(4-tert-butilciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel) disuelto en 10 g de acetona. Tras 6 h se efectuó una dilución con 100 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. Tras 7 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxi-bis (4-tert-butriciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel) disuelto en 10 g de acetona. Tras 10 h se efectuó una dilución con 150 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. La reacción se interrumpió después de 24 h de haberse iniciado y se enfrió a una temperatura ambiente. A continuación el poli-acrilato se diluyó con 0'6% en peso de acetilacetato de aluminio (III) (3% de disolución de acetona) y se mezcló al 3% de ácido esteárico, hasta un contenido en sólidos del 30% diluyendo con gasolina con límite de ebullición 60/95 y luego solución se aplicó sobre una lámina PET. Después de secar durante 30 min a 120°C la aportación de la masa alcanzó los 20 g/m<sup>2</sup>. Para analizar las características técnicas de adherencia se utilizaron los métodos de ensayo A, B y C.

#### Ejemplo 5

55 Se procedió de forma análoga como en el ejemplo 4. El poli-acrilato se mezcló con el 4% en peso de ácido esteárico y se reticuló. Para analizar las características técnicas de adherencia se siguieron los métodos de ensayo A, B y C.

#### Ejemplo 6

60 Se procedió de forma análoga como en el ejemplo 4. El poli-acrilato se mezcló con el 5% en peso de ácido esteárico y se reticuló. Para analizar las características técnicas de adherencia se siguieron los métodos de ensayo A, B y C.

## ES 2 300 407 T3

### Ejemplo 7

Se llenó un reactor de vidrio de 2-L convencional para la polimerización con radicales, con 8 g de ácido acrílico, 312 g acrilato 2-etilhexilo, 80 g de acrilato de estearilo, y 266 g de acetona: gasolina con límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras 45 min de circulación de gas nitrógeno bajo agitación, el reactor se recalentó hasta una temperatura de 58°C y se agregaron 0'2 g de azoisobutironitrilo (AIBM, Vazo 84<sup>TM</sup>, de la compañía DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se recalentó en baño calefactor exterior a 75°C y se efectuó la reacción de forma constante a temperatura exterior. Tras 1 h de tiempo de reacción se agregaron de nuevo 0'2 g de AIBM disueltos en 10 g de acetona. Tras 5 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxi-bis (4-tert-butilciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 6 h se efectuó una dilución con 100 g de gasolina con límite de ebullición de 60/95. Tras 7 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peroxi de bis (4-tert-butilciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, la compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 h se procedió a diluir con 150 g de gasolina con límite de ebullición 60/95 la reacción se interrumpió después de 24 h de haber empezado y se enfrió hasta temperatura ambiente. A continuación el poli-acrilato se mezcló con 0'6% en peso de acetilacetato de aluminio (III) (3% de solución de acetona) y 4% en peso de ácido esteárico, hasta un contenido en sólidos del 30% diluyendo con gasolina de límite de ebullición 60/95 y luego aplicándose en solución sobre una lámina de PET. Después de secar durante 30 min a 120°C la aportación de masa alcanzó los 20 g/m<sup>2</sup>. Para realizar las características técnicas de adherencia se pidieron los tres métodos A, B y C.

### Ejemplo de referencia R1

Se llenó un reactor de vidrio 2-L convencional para la polimerización con radicales con 4 g de ácido acrílico, 4 g de metacrilato de glicidilo, 196 g de acrilato de 2-etilhexilo, 196 g acrilato n-butilo y 266 g de acetona gasolina con límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras 45 min de circulación de gas nitrógeno bajo agitación se recalentó el reactor hasta 58°C y se agregó 0'2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, de la compañía DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación el baño exterior calefactor se recalentó a 75°C y se efectuó la reacción de forma constante a esta temperatura exterior. Tras 1 h de tiempo de reacción se agregaron de nuevo 0'2 g de AIBN disueltos en 10 g de acetona. Tras 5 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato peróxi de bis (4-tert-butilciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 6 h se procedió a diluir con 100 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. Tras 7 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxi-bis(4-tert-butilciclohexanilo) (percadox 16<sup>TM</sup>, de la compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 16 h se procedió a diluir con 150 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. La reacción se interrumpió después de 24 h de iniciada y se enfrió hasta temperatura ambiente. A continuación el poli-acrilato se mezcló con 0'3% en peso de cloruro de zinc, 0'4% en peso de Desmodur<sup>TM</sup> L 75 (compañía Bayer AG) y 5% en peso de ácido esteárico, hasta un contenido en sólidos del 30% diluyendo con gasolina con límite de ebullición 60/95 y luego en solución se aplicó con revestimientos en una lámina PET (¿¿¿?). Después de secar durante 30 min a 120°C la operación de masa alcanzó los 20 g/m<sup>2</sup>. Para analizar las características técnicas de adhesión se siguieron los métodos A, B y C.

### Ejemplo referencia R2

Se llenó un reactor de vidrio 2-L convencional para polimerizaciones con radicales, con 4 g de ácido acrílico, 8 g de metacrilato de glicidilo, 388 g de acrilato de n-butilo y 266 g de acetona: gasolina con límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras 45 min de circulación de gas nitrógeno, agitación se recalentó el reactor hasta 58°C y se agregaron 0'2 g de azoisobutironitrilo (AIBN Vazo 64<sup>TM</sup>, de la compañía DuPont) disuelto en 10 g de acetona. A continuación el baño calefactor exterior se recalentó a 75°C y la reacción se efectuó de forma constante a esta temperatura. Tras 1 hora de tiempo de reacción se agregaron de nuevo 0'2 g de AIBN disuelto en 3 g de acetona. Tras 5 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato-peróxido de bis (4-tert-butilciclohexanilo) (Perkadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel). Tras 6 h se efectuó una dilución con 100 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. Tras 7 h de tiempo de reacción se agregaron 0'8 g de bicarbonato peróxi de bis- (4-tert-butilciclohexanilo) (Percadox 16<sup>TM</sup>, compañía Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 h se diluyó con 150 g de gasolina con límite de ebullición 60/95. La reacción se interrumpió después de 24 h de haberse iniciado y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación el poli-acrilato se mezcló con 0'3% en peso de cloruro de zinc, 0'4% en peso de Desmodur<sup>TM</sup> L 75 (compañía Bayer AG) y 7% en peso de ácido esteárico sobre un contenido en sólidos del 30% diluyendo con gasolina con límite de ebullición 60/95 y luego en solución se aplicó como recubrimiento sobre una lámina PET (¿¿¿?). Después del secado durante 30 min a 120°C la aportación de la masa alcanzó los 20 g/m<sup>2</sup>. Tras analizar las características técnicas de adhesión se siguieron los métodos de ensayo A, B y C.

### Resultados

A continuación se analizaron las características adherentes de los polímeros elaborados. Los ejemplos de referencias 1 y 2 fueron los tomados como referencia dado que aquí también se agregó el ácido esteárico, sin embargo estos adhesivos sensibles a presión son solo parcialmente compatibles. En estos casos estos adhesivos sensibles a presión presentan también poca fuerza de adherencia sobre el acero si bien estas se elaboraron mediante segmentos de ácido esteárico por la superficie. Los ejemplos de 1 a 7 son ópticamente muy compatibles y el ácido esteárico se disuelve

## ES 2 300 407 T3

de este modo extraordinariamente en la matriz polimérica. La influencia sobre las características técnicas adhesivas se analizó en la siguiente tabla 1

TABLA 1

Ejemplo	Fuerza adherencia sobre acero inmediata <sup>a</sup> [N/cm] Ensayo A	Fuerza adherencia tras 72h <sup>b</sup> [N/cm] Ensayo C	Fuerza adherencia a 60°C [N/cm] Ensayo B
1	0,8	0'8	0'8
2	0,2	0,2	0,2
3	0,3	0,3	0'3
4	1,2	1,2	1,2
5	0'2	0,2	0,2
6	0,1	0,1	0,1
7	0'2	0,2	0,2
R1	0,6	0,5	0,2
R2	0,3	0,2	0,1
<sup>a</sup> KK= Fuerza de adherencia sobre acero a 23°C y 50% de humedad del aire determinada después del pegado. <sup>b</sup> KK= Fuerza de adherencia sobre acero a 23°C y 50% de humedad del aire tras 72horas del pegado. <sup>c</sup> KK= Fuerza de adherencia sobre acero a 23°C y 50% de humedad del aire después del pegado. Las cintas autoadhesivas se expusieron previamente a 60°C durante 3 meses con una aportación de masa adhesiva de 20g/m <sup>2</sup> sobre una lámina PET de 25µm de espesor.			

Los datos relacionados en la tabla.1 que los adhesivos sensibles a presión poliméricos a los que se refiere el presente invento presentan una fuerza de adherencia baja. Mediante la adición de ácido esteárico puede controlarse la fuerza de adherencia sobre el acero. Al incrementar el acero. Al incrementar la porción de ácido esteárico se reduce la fuerza de adherencia. Los ejemplos de 1 a 7 ponen en evidencia que las características técnicas adhesivas de los polímeros son muy estables. Tanto después de un largo periodo de pegado como después de una exposición al calor los adhesivos mezclados con ácido esteárico presentan una fuerza constante al acero. Otra característica de los ejemplos del 1 al 7 puso en evidencia que los adhesivos sensibles a adhesión son reversibles de modo que desde el sustrato de acero pueden ser retirados de nuevo sin dejar ningún rastro.

## ES 2 300 407 T3

Los ejemplos de referencia R1 Y R2 se llevaron a término teniendo el contenido del documento DE 28 56 009 A1. Estos adhesivos contenían así mismo, ácido esteárico, el cual sin embargo no es compatible con el polímero. Además una parte del ácido esteárico no queda ligado de ahí que por exposición pueda migrar fuera de la superficie. Con ello se reduce después de la exposición mediante un largo periodo el comportamiento de la fuerza adhesiva o adherente  
5 desciende dramáticamente tras una exposición al calor de 3 meses a 60°C.

Como aclaración de este comportamiento se prepararon los ejemplos correspondientes a las tomas AFM. El método AFM se aclara mediante el ensayo D, así como con la allí citada literatura. El método inspecciona mediante una palanca la superficie del adhesivo sensible a presión y detecta mediante la fuerza necesaria para penetrar en los dominios duros y blandos del adhesivo sensible a presión con la punta de la palanca y de nuevo extraerla. Con ello se  
10 permite con un lado representar la topografía de la superficie y por el otra efectuar una división de los segmentos auto-adhesivos, rígidos y blandos. Entre la modalidad última de adhesión se tomaron las imágenes AFM. El método AFM es muy importante, como método para efectuar determinaciones, dado que aquí se pusieron en evidencia las incompatibilidades del polímero, que se sitúan dentro de la capacidad de perfección del ojo humano. Estos sectores también  
15 pueden ser muy determinantes para las características autoadhesivas del adhesivo sensible a presión, y pudieron existir incompatibilidades.

Los ejemplos de referencia R1 y R2 presentan un comportamiento técnico adhesivo inestable y por ello debieran en primer lugar someterse a un ensayo de éste tipo. Las imágenes obtenidas se representan en la figura 1 y 2. Además la figura 1 presenta ejemplo de referencia R1 y la figura 2 el ejemplo de referencia R2. De las imágenes AFM puede extraerse claramente que en ambas tomas se han formado segmentos duros, poco estructurados (caracterizados como segmentos claros). Este es un claro indicio para una incompatibilidad y la formación de ácido esteárico sobre la superficie. La superficie oscura representa en estas ilustraciones los segmentos adherentes susceptibles a presión. Mediante las imágenes AFM puede entenderse el comportamiento técnico adhesivo técnico adhesivo inestable de la muestra de referencia durante un largo periodo de tiempo. Dado que una incompatibilidad de polímero existe con el ácido esteárico y esta mediante exposición al calor puede todavía elevarse mediante por una migración reforzada del ácido esteárico.  
20  
25

Los ejemplos de 1 a 7 muestra por el contrario, que los adhesivos sensibles a presión a los que se refiere el invento son totalmente homogéneos. A modo de ejemplo en la figura 3 se ha representado el ejemplo 1 y en la figura 4 se ha representado el ejemplo 4. La representación diferenciada de la claridad (claro y oscuro), en éste caso solo puede imputarse al programa de tratamiento de las imágenes y no guarda relación con la flexibilidad absoluta del polímero. Especialmente importante es que las demás AFM son muy similares en cuanto a la capacidad de adherencia y no presentan ninguna diferencia de segmentos rígidos y blandos. En algunas tomas (figura 4) pueden reconocerse las diferencias de tonalidad, sin embargo deben imputarse a la falta de precisión del aparato (humos de fondo).  
30  
35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 300 407 T3

## REIVINDICACIONES

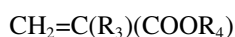
1. Adhesivos sensibles a presión a partir de poli-acrilato, conteniendo como mínimo una mezcla a base de

- (i) un polímero de una mezcla de monómeros como mínimo con los siguientes componentes
- (i.a) del 28 al 93% en peso (referido a la mezcla de monómeros) de un éster del ácido acrílico y/o éster del ácido met-acrílico con la siguiente fórmula



en donde  $\text{R}_1=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_2$  es un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 14 átomos de carbono

- (i.b) 5 a 35% en peso (referido a la mezcla de monómeros) de un éster acrílico y/o ácido met-acrílico de la siguiente fórmula



en donde  $\text{R}_3=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un resto alquílico lineal o ramificado, como mínimo con 16 átomos de carbono o bien un resto alifático cíclico como mínimo con 9 átomos de carbono

- (i.c) 1,1 hasta 7% en peso (referido a la mezcla monomérica) de ácido acrílico libre y/o ácido met-acrílico.

- (ii) de 1 a 10% en peso (referido a la mezcla polimérica) de ácido esteárico,

**caracterizado** porque,

- el adhesivo sensible a presión es homogéneo y no presenta ningún segmento con un tamaño  $> 5$  nm
- el adhesivo sensible a presión con una aportación de 20 g/m<sup>2</sup> presenta una fuerza de adhesión sobre acero inferior a 1'5 N/cm y esta fuerza de adhesión tras una exposición a 50°C durante un periodo de 3 meses no se altera más de un 20%.

2. Adhesivos sensibles a presión según la reivindicación 1, **caracterizados** porque, como otros componentes de la mezcla monomérica (i.d) se emplean hasta el 30% en peso de monómeros, olefínicos no saturados con grupos funcionales.

3. Adhesivos sensibles a presión según como mínimo cualquiera de las anteriores reivindicaciones, **caracterizados** porque para los monómeros del componente (i.a) se emplean los ésteres del ácido acrílico y met-acrílico con grupos alquilo conteniendo de 4 a 14 átomos de carbono, si bien, prefiriéndose contengan de 4 a 9 átomos de carbono.

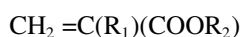
4. Adhesivo sensible a presión según como mínimo una de las anteriores reivindicaciones **caracterizados** porque, como monómeros en el sentido de los componente (i.b) se emplea acrilato de isobornilo y/o acrilato estearilo.

5. Adhesivos sensibles a presión según como mínimo una de las anteriores mencionadas reivindicaciones **caracterizados** porque, la mezcla de resinas adherentes especialmente de aquellas que son compatibles con el polímero, se prefiere con una participación en peso del 40% o incluso mejor del 30% (referido al adhesivo sensible a la presión).

6. Adhesivo sensible a presión según como mínimo cualquiera de las anteriormente mencionadas reivindicaciones **caracterizados** porque, a los adhesivos sensibles a presión se les agregan plastificantes, iniciadores, agentes hinchantes, agentes para preparar compuestos y productos inhibidores del envejecimiento.

7. Procedimiento para la elaboración de adhesivos sensibles a presión como mínimo según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, donde en primer lugar una mezcla de monómeros, contiene como mínimo los siguientes componentes:

- (i.a) del 28 al 93'9% en peso (referido a la mezcla de monomérica) de éster del ácido acrílico y/o éster del ácido met-acrílico de la siguiente fórmula

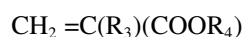


en donde  $\text{R}_1=\text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_2$  es un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 14 átomos de carbono.

- (i.b) del 5 al 35% (referido a la mezcla monomérica)

## ES 2 300 407 T3

éster de ácido acrílico y/o éster del ácido met-acrílico con la siguiente fórmula



5

en donde  $\text{R}_3 = \text{H}$  ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un resto alquilo alifático lineal o ramificado, como mínimo con 16 átomos de carbono o bien un resto alifático cíclico con 9 átomos de carbono, como mínimo.

10

(i.c) 1,1 al 7% en peso (referido a la mezcla monomérica) de ácido acrílico libre y/o ácido meta-crílico que se polimerizará dando lugar a un polímero.

15

- en donde el polímero se mezclará con,

- (ii) del 1 al 10% en peso de ácido esteárico.

- a la mezcla polimérica además se le agregará

- (iii) 0'1 a 1% en peso de un reticulante térmico multi-funcional para reaccionar con grupos ácidos carbónicos o grupos hidróxidos,

20

y, se efectuara una reticulación de la mezcla polimérica conducida de tal forma que resulte un adhesivo de poli-acrilato sensible a presión.

25

8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque, la mezcla polimérica antes de la reticulación se aplica en forma de solución o en fase fundida, como revestimiento sobre un soporte para ser reticulada de modo que resulte un adhesivo sensible a presión.

30

9. Utilización de los adhesivos sensibles a presión según como mínimo una de la reivindicaciones de la 1 a la 5 o según un procedimiento como mínimo de una de las reivindicaciones 6 ó 7, para elaboración de un adhesivo sensible a presión para una cinta autoadhesiva de una o dos caras, consistente como mínimo en un soporte y una capa adhesiva sensible a presión.

35

10. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque, emplea una estructura de producto multi-capa para la cinta autoadhesiva, concretamente una estructura de 2 ó 3 capas, en donde como mínimo una de las capas es de adhesivo sensible a presión según una de las anteriores mencionadas reivindicaciones y que presenta preferentemente, como mínimo, un espesor de  $5 \mu\text{m}$ , o mejor si este espesor es de  $10 \mu\text{m}$ .

40

11. Empleo como mínimo según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado** porque, para el soporte se utiliza como material una lámina como de poliéster PET, PE, PP, BOPP, PVC) o bien un velo, espuma, tejido convencional y estructuras laminares tejidas así como papel separador, (glasina, HDPE, LDPE).

45

50

55

60

65