



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 681**

51 Int. Cl.:
C09J 153/00 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02012008 .5**
96 Fecha de presentación : **31.05.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1270700**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **Masa autoadhesiva específicamente para superficies apolares.**

30 Prioridad: **20.06.2001 DE 101 29 612**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

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

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

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

DESCRIPCIÓN

Masa autoadhesiva específicamente para superficies apolares.

5 La presente invención se refiere a masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque que contienen al menos la unidad P(A)-P(B)-P(A) formada por un bloque polimérico P(B) intermedio y por dos bloques poliméricos P(A) que rodean el bloque polimérico P(B) intermedio o la unidad P(B)-P(A)-P(B) formada por un bloque polimérico P(A) intermedio y por dos bloques poliméricos P(B) que rodean el bloque polimérico P(A) intermedio, al uso de tales masas autoadhesivas, así como a un método para su elaboración.

10 En la industria tienen una importancia creciente los métodos de termofusión (procesos “hotmelt”) mediante tecnología de recubrimiento sin disolventes, para la preparación de masas autoadhesivas. Las disposiciones medioambientales y los costes cada vez mayores estimulan de modo generalizado estos desarrollos. Además de los sistemas SIS (copolímeros de estireno/isopreno/estireno) cada vez se aplican más los polímeros acrílicos en estado fundido como
15 capa polimérica sobre materiales soporte. Por otra parte, para aplicaciones especiales se precisan cintas autoadhesivas con muy poco desprendimiento de gases, lo cual solo puede garantizarse con los métodos de termofusión, puesto que en los recubrimientos convencionales efectuados a partir de disoluciones siempre quedan pequeñas proporciones de disolventes residuales.

20 Con el cambio a procesos de termofusión resultan superfluos algunos de los mecanismos de reticulación usados hasta ahora. Así p. ej. ya no pueden emplearse los métodos de reticulación térmica con quelatos metálicos o isocianatos multifuncionales, tan corrientes en los sistemas a base de disolventes. Por tanto, actualmente se fuerza la reticulación de las masas autoadhesivas de poliácrlato mediante irradiación con luz ultravioleta (UV) o haces de electrones (EB). Esta última se denomina curado por radiación electrónica (EBC).

25 Además aumenta la demanda de cintas autoadhesivas reposicionables. Estas cintas autoadhesivas no aumentan su adhesión sobre diversos sustratos, es decir, mantienen su fuerza de adherencia tras varios días o semanas después del pegado, y pueden arrancarse del sustrato sin dejar restos.

30 Para reducir las fuerzas de adherencia sobre sustratos polares, como por ejemplo acero, y garantizar la reposicionabilidad, se agregan muy frecuentemente resinas apolares. Este método suele tener como efecto secundario indeseado la migración de las resinas dentro de la masa autoadhesiva.

35 Los métodos más recientes emplean micropartículas en las masas autoadhesivas. En este caso se utilizan micropartículas dilatables en caliente [véase patente US 5,441,810 A], que se expanden por efecto de la temperatura, permitiendo una ligera separación del sustrato. El inconveniente es el incremento de temperatura que hace falta antes de separar la masa autoadhesiva. En la patente US 5,746,625 A se dan otros ejemplos del uso de partículas microesféricas. Aquí también se preparan masas o cintas autoadhesivas reposicionables mediante la incorporación de estos aditivos.

40 En las patentes US 4,166,152 A, US 4,495,318 A y US 4,598,112 A también se describen partículas pegajosas que se pueden “reutilizar” como masa adhesiva.

45 Todas las masas adhesivas con partículas microesféricas tienen la desventaja de no poder ser empleadas como adhesivos termofusibles, porque en el proceso de termofusión las grandes fuerzas de cizallamiento producidas durante la extrusión actúan sobre la masa adhesiva destruyendo las partículas.

50 En la patente EP 0 707 604 A1 se usan macromonómeros de polietileno/butileno para copolimerizar con acrilatos, con lo cual se forman fases de baja temperatura de transición vítrea que permiten la fluencia de las masas adhesivas sobre superficies apolares y por lo tanto garantizan elevadas fuerzas de adherencia sobre PE y PP. Además, debido a su poca polaridad, estas masas adhesivas deberían tener, como mínimo sobre sustratos polares, un bajo incremento de adhesión. La desventaja es el mal rendimiento del proceso de polimerización descrito. Estas masas autoadhesivas también deben reticularse, porque, de lo contrario, las cintas autoadhesivas no tendrían suficiente cohesión. Además estos poliácrlatos son difícilmente elaborables por termofusión, porque los elevados contenidos de monómeros residuales influyen negativamente en el proceso de concentración y las migraciones en la cinta autoadhesiva perjudican a
55 la larga las propiedades técnicas de adhesión.

En las patentes US 5,614,586 A y US 5,674,275 A se describen hidrogeles pegajosos que pueden prepararse a partir de comonómeros etoxilados. Los materiales elaborados son reposicionables, pero no son autoadhesivos.

60 Por el contrario en la patente US 5,314,962 A se describen copolímeros en bloque A-B-A como elastómeros para masas adhesivas, que poseen los dominios A para cohesionarlas. Pero la elección de los comonómeros empleados no permite elaborar ninguna masa autoadhesiva reposicionable.

65 En la patente EP 0 921 170 A1 se describen copolímeros en bloque A-B-A modificados con adición de resinas. En este caso, debido a la elección de los comonómeros y de las resinas añadidas, tampoco pueden conseguirse masas autoadhesivas con buena reposicionabilidad.

ES 2 307 681 T3

En las patentes EP 0 408 429 A1 y EP 0 408 420 A1 se describen copolímeros en bloque A-B-A sintetizados mediante polimerización aniónica viva. Sin embargo, debido a la falta de contenido de ácido acrílico, estos polímeros no son apropiados como masas autoadhesivas, porque la cohesión interna del bloque intermedio es demasiado baja. Además, debido a la polimerización aniónica, no se pueden usar comonómeros fácilmente desprotonables, como p. ej. los acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales o etoxifuncionales.

En la patente US 6,069,205 A se emplean copolímeros di- y tribloque preparados mediante una polimerización por transferencia de átomo y se usan para masas adhesivas. Este método tampoco es adecuado para preparar masas autoadhesivas, porque se emplean compuestos de metales pesados en cantidades catalíticas bastante altas, que deberían eliminarse costosamente mediante procesos de extracción.

En la patente EP 1 008 640 A1 se describen copolímeros en bloque de estireno con un bloque intermedio acrílico, el cual sin embargo está compuesto por los acrilatos de alquilo C₂ hasta C₁₄ corrientes. Con este método tampoco pueden elaborarse masas autoadhesivas reposicionables, debido a la limitación de los comonómeros. Además, para preparar estos polímeros también se utilizan sales metálicas (de manera análoga a la patente US 6,069,205 A), que deben eliminarse costosamente cuando aquellos van destinados a cintas autoadhesivas.

La patente EP-A-0 921 170 revela masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque que poseen una unidad integrada por bloques poliméricos sucesivos, elegidos en orden variable del grupo de los bloques poliméricos PA, PB y PB', la cual se caracteriza porque

- PA representa un bloque polimérico que puede obtenerse partiendo de un componente A y tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C
- PB y PB' representan bloques poliméricos que pueden obtenerse partiendo de componentes B y B' y que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 20°C
- los bloques poliméricos no son saturados
- los bloques poliméricos son lineales
- el bloque polimérico PB' es facultativo.

El objeto de la presente invención es proporcionar masas autoadhesivas mejoradas que no tengan los inconvenientes del estado técnico, o solo en menor medida, que por tanto también puedan aplicarse sin estar reticuladas, que posean una fuerza de adherencia constante sobre diversos sustratos, que puedan manejarse como adhesivos termofusibles y que tengan una buena cohesión.

Este objetivo se resuelve sorprendentemente mediante las masas autoadhesivas de la presente invención, tal como están descritas en la reivindicación principal. Las reivindicaciones secundarias se refieren a formas de ejecución mejoradas de estas masas autoadhesivas, a un método para su preparación y a su empleo.

Según ello la presente invención se refiere a una masa autoadhesiva a base de copolímeros en bloque que poseen, como mínimo, una unidad formada por tres bloques poliméricos sucesivos, escogidos en orden variable del grupo de los bloques poliméricos P(A) y P(B), la cual se caracteriza porque

- P(A) representa un bloque homopolimérico o copolimérico que puede obtenerse partiendo de un componente A formado por al menos dos monómeros A1, A2, de modo que el bloque polimérico P(A) tiene una temperatura de reblandecimiento de -80°C hasta 0°C,
- al menos uno de los monómeros (A1) del componente A es un derivado de ácido acrílico o ácido metacrílico de la fórmula general



donde R^I = H o CH₃ y R^{II} es un radical alquilo alifático, lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no, saturado o insaturado, de 1 hasta 20 átomos de carbono,

- al menos otro de los monómeros (A2) del componente A es un monómero acrilado de la fórmula general



donde R^{III} = H o CH₃ y R^{IV} es un glicol oligómero o polímero con al menos dos unidades de glicol,

- P(B) representa un bloque homopolimérico o copolimérico que puede obtenerse partiendo de un componente B formado por al menos un monómero B1, de modo que el bloque polimérico P(B) tiene una temperatura de transición vítrea de 20°C hasta 175°C,

los bloques poliméricos P(A) no son homogéneamente miscibles con los bloques poliméricos P(B).

Los copolímeros en bloque de la masa autoadhesiva de la presente invención llevan por tanto, como mínimo, la unidad P(B)-P(A)-P(B), con un bloque polimérico central P(A) rodeado de dos bloques poliméricos P(B), y/o la unidad estructural inversa, es decir, al menos la unidad P(A)-P(B)-P(A), con un bloque polimérico central P(B) rodeado de dos bloques poliméricos P(A), teniendo en cuenta lo anteriormente dicho para los bloques poliméricos P(A) y P(B).

Para la masa autoadhesiva de la presente invención se pueden preparar y utilizar copolímeros en bloque de las más diversas estructuras. Cabe hacer referencia expresa a cadenas lineales o ramificadas de los bloques poliméricos P(A) y P(B) cuya estructura general es por ejemplo $[P(A)-P(B)]_n$, a polímeros estrella de P(A) y P(B) cuya estructura general es por ejemplo $[[P(A)-P(B)]_n]_mX$ o $[[P(B)-P(A)]_n]_mX$ o $[[P(A)-P(B)]_n]_mX-[P(A)-P(B)]_p]_qX$ o $[[P(A)-P(B)]_n]_mXL_p$ o $[[P(B)-P(A)]_n]_mXL_p$, en las cuales L puede representar distintos radicales. La enumeración de estas estructuras sirve solo de ejemplo y no debe suponer ninguna limitación. También incluye todas las estructuras "asimétricas" cuyos bloques poliméricos P(A) y P(B) cumplen las definiciones antedichas. Los índices n, m, p y q señalan la aparición múltiple de cada unidad, pero no condicionan su identidad química o estructural. L puede significar preferentemente radicales de poli(met)acrilato, por ejemplo, que sin embargo no representan ningún bloque estructural en sí. En este caso se trata concretamente de homopolímeros de los componentes A o B.

En otro desarrollo de la masa autoadhesiva de la presente invención, como monómero adicional A3 del componente A se emplea, como mínimo, un compuesto vinílico con grupos funcionales.

Resulta especialmente útil que el componente A para la síntesis de los bloques poliméricos P(A) tenga la composición siguiente:

- 25 hasta 97% en peso de derivados de ácido acrílico y/o metacrílico correspondientes al monómero A1,
- 3 hasta 50% en peso de glicol oligómero o polímero correspondiente al monómero A2,
- 0 hasta 25% en peso de compuestos vinílicos correspondientes al monómero A3.

En un procedimiento muy favorable, como monómeros para el componente A se eligen aquellos monómeros acrílicos y/o vinílicos que - incluso en combinación con otros monómeros para el componente A - hacen descender la temperatura de transición vítrea del bloque P(A) por debajo de 0°C.

Como monómeros A1 se usan preferentemente uno o varios compuestos que pueden describirse por la fórmula general (I), en la que $R^I = H$ o CH_3 y el radical R^{II} se elige del grupo de los radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, sustituidos o sin sustituir, saturados o insaturados, de 4 hasta 14, preferiblemente 4 hasta 9 átomos de carbono.

Ejemplos preferidos de los monómeros A1 son acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo y sus isómeros ramificados, como por ejemplo el acrilato de 2-etilhexilo. Los respectivos metacrilatos de los acrilatos arriba citados también pertenecen a los ejemplos preferidos para los monómeros A1. Otros compuestos perfectamente utilizables como monómeros A1 son acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo y acrilato de isobornilo.

Como monómeros A2 se emplean muy preferentemente poli-etilen- o polipropilenglicoles acrilados o metacrilados y sus derivados. Estos monómeros contienen al menos dos unidades de glicol. Preferentemente se usa acrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, acrilato de polipropilenglicol y/o metacrilato de polipropilenglicol. Como ejemplos del comercio muy preferidos cabe mencionar los productos con las siguientes marcas: Bisomer PPA 6®, Bisomer PPA 5®, Bisomer PEA 6® (todas ellas de BP AG). Véanse las especificaciones en la tabla siguiente.

Marca comercial	Especificación
Bisomer PPA 6	acrilato de polipropilenglicol (6 moles)
Bisomer PPA 5	acrilato de polipropilenglicol (5 moles)
Bisomer PEA 6	acrilato de polietilenglicol (6 moles)

ES 2 307 681 T3

Como monómeros A3 para sintetizar los bloques P(A) también se usan preferentemente aquellos monómeros que - incluso combinados con los monómeros A2 y/o A3 - hacen descender la temperatura de transición vítrea del bloque P(A) por debajo de 0°C. Como compuesto vinílico en el sentido antes citado se designan en este caso todos los monómeros que presentan un doble enlace vinílico susceptible de polimerización, particularmente aquellos en que dicho doble enlace es activado para la polimerización mediante grupos funcionales. En tal sentido los (met)acrilatos también pueden clasificarse en el grupo de los monómeros vinílicos.

En una forma de ejecución muy ventajosa de la presente invención, al menos uno de los monómeros A3 se elige de modo que tenga uno o más grupos funcionales disponibles para una reacción de reticulación de los copolímeros en bloque, especialmente para una reticulación térmica o radioquímica, sobre todo para una reticulación que se pueda provocar y/o fomentar mediante radiación UV o irradiación con haces de electrones.

Dichos monómeros pueden ser ventajosamente derivados (met)acrílicos con radicales alquilo insaturados en el resto R^{VI}, según la fórmula general



donde R^V = H o CH₃. Para R^{VI} se prefieren radicales alquilo de 3 hasta 14 átomos de carbono, que posean al menos un enlace doble C-C. Como acrilatos modificados con dobles enlaces son especialmente ventajosos el acrilato de alilo y los ésteres acrilados del ácido cinámico.

En una variante ventajosa de la masa autoadhesiva de la presente invención también se pueden usar monómeros acrílicos de la fórmula general (III), cuyo grupo -OR^{VI} sea otro grupo funcional, o contenga uno o más grupos funcionales distintos, para la reticulación de la masa autoadhesiva.

Como monómeros A3 se pueden usar asimismo muy ventajosamente compuestos vinílicos con otros dobles enlaces que no reaccionen durante la polimerización (radicalaria). Ejemplos especialmente preferidos son el isopreno y el butadieno.

Otros ejemplos preferidos de monómeros A3 son acetato de vinilo, acrilamidas, fotoiniciadores funcionalizados con al menos un doble enlace, acrilato de tetrahidrofurilo, (met)acrilatos hidroxifuncionales, (met)acrilatos funcionalizados con ácido carboxílico, (met)acrilatos amino- o amidofuncionales y también ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos vinílicos con ciclos y heterociclos aromáticos en posición α, en concreto acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilvinil-éter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo.

Como monómeros A3 pueden usarse además ventajosamente acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, acrilato de benzoína, benzofenona acrilada, acrilamida y metacrilato de gliceridilo.

En otra forma de ejecución muy favorable para la masa autoadhesiva según la presente invención se introducen grupos funcionales aptos para la reticulación, que son capaces de reaccionar por la acción de la energía térmica. En este caso se prefieren los grupos hidroxilo, carboxilo, epoxi, amido, isocianato o amino.

Los monómeros para el componente B se seleccionan preferentemente de manera que el bloque polimérico P(B) pueda formar un dominio estructural de dos fases con los bloques poliméricos P(A).

Ejemplos ventajosos de compuestos utilizables como componente B son los compuestos aromáticos de vinilo, metacrilatos de metilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilatos de isobornilo. Ejemplos especialmente preferidos para el componente B son el metacrilato de metilo y estireno.

Se ha demostrado que para la presente invención resulta especialmente ventajoso que los copolímeros en bloque tengan un peso molecular medio M_N (numérico) comprendido entre 5.000 y 600.000 g/mol, sobre todo entre 80.000 y 450.000 g/mol.

La proporción de bloques poliméricos P(B) está comprendida preferentemente entre 10 y 60% en peso, sobre todo entre 15 y 40% en peso del total de bloques poliméricos.

La presente invención se refiere asimismo a un método para preparar la masa autoadhesiva de la presente invención, cuyo copolímero en bloque se produce mediante una polimerización radicalaria controlada por tritiocarbonato.

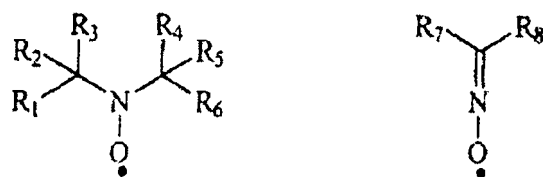
No obstante, los copolímeros en bloque empleados en las masas autoadhesivas de la presente invención también pueden prepararse en principio mediante cualquier método de polimerización radicalaria controlada, como p. ej. la ATRP (polimerización radicalaria por transferencia de átomo) o la polimerización controlada por nitróxido/TEMPO o, con mayor preferencia, el proceso RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación rápida).

ES 2 307 681 T3

La polimerización puede efectuarse en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua, o bien en mezclas de disolventes orgánicos y/o agua, o en masa. Es preferible emplear la menor cantidad posible de disolvente. El tiempo de polimerización está comprendido entre 6 y 72 h en función del rendimiento y de la temperatura.

Como disolventes para la polimerización en solución se utilizan preferentemente ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como acetato de etilo), hidrocarburos alifáticos (como n-hexano o n-heptano), cetonas (como acetona o metiletilcetona), bencina de intervalo de ebullición definido, disolventes aromáticos como tolueno o xileno, o mezclas de dichos disolventes. Para la polimerización en medios acuosos o en mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se agregan preferentemente emulsionantes y estabilizadores. Como iniciadores de polimerización se utilizan los habituales compuestos formadores de radicales, como por ejemplo peróxidos, compuestos azoicos y peroxosulfatos. También son excelentes las mezclas de iniciadores.

Para estabilizar los radicales se usan nitroxidos del tipo (IVa) o (IVb):



(IVa)

(IVb)

donde $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$, independientemente entre sí, representan los siguientes compuestos o átomos:

- i) halógenos, como p. ej. cloro, bromo o yodo;
- ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos de 1 hasta 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados y aromáticos;
- iii) ésteres $-COOR_9$, alcóxidos $-OR_{10}$ y/o fosfonatos $-PO(OR_{11})_2$,

donde R_9, R_{10} o R_{11} representan radicales del grupo ii).

Los compuestos (IVa) o (IVb) también pueden ir unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo y por tanto pueden contribuir a formar copolímeros en bloque como macrorradicales o macrorreguladores.

Los reguladores para la polimerización controlada se eligen con mayor preferencia entre los compuestos del tipo:

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxil (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimino-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL;
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxipirrolidiniloxil (TEMPO), 4-benzoyloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxil-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxil, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxil;
- N-terc.-butil-1-fenil-2-metilpropilnitroxido;
- N-terc.-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropilnitroxido;
- N-terc.-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitroxido;
- N-terc.-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropil-nitroxido;
- N-(1-fenil-2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metiletil-nitroxido;
- di-t-butilnitroxido;
- difenilnitroxido;
- t-butil-t-amilnitroxido.

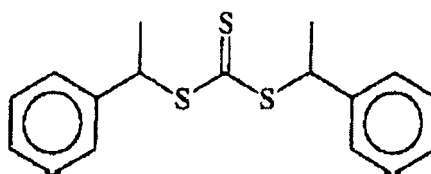
Como método alternativo de polimerización controlada se usa la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), en la cual se utilizan preferentemente haluros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios, como iniciadores y complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au para la abstracción del halógeno o halógenos [EP 0 824 111 A1, EP 826 698 A1, EP 824 110 A1, EP 841 346 A1, EP 850 957 A1]. Las diversas posibilidades de la ATRP también se hallan descritas en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Además los copolímeros en bloque también pueden prepararse mediante una polimerización aniónica. En este caso como medio de reacción se utilizan, preferentemente, disolventes inertes, p. ej. hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, o también hidrocarburos aromáticos.

El polímero vivo se representa generalmente mediante la estructura P(B)-M, en que M es un metal del grupo I del sistema periódico, como p. ej. litio, sodio o potasio. El peso molecular del polímero está determinado por la relación entre las concentraciones de iniciador y monómero. Para formar la estructura del bloque se añaden luego los monómeros correspondientes al bloque P(A) y seguidamente, otra vez, el o los monómeros del bloque P(B), a fin de producir el bloque polimérico P(B)-P(A)-P(B). De manera alternativa, el P(B)-P(A)-M se puede acoplar mediante un compuesto difuncional adecuado. Por esta vía pueden obtenerse tanto copolímeros en bloque de tipo estrella [P(B)-P(A)]_nX, como copolímeros en bloque tipo P(A)-P(B)-P(A). Como iniciadores de polimerización son apropiados p. ej. n-propil-litio, n-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio u octil-litio, aunque esta enumeración no pretende ser exhaustiva.

Asimismo pueden usarse iniciadores difuncionales, como p. ej. 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. También se pueden emplear coiniciadores. Ejemplos de coiniciadores adecuados son los halogenuros de litio, los alcóxidos de metales alcalinos o los compuestos de alquil-aluminio.

Como variante muy preferida se utiliza el proceso RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible). El proceso se describe detalladamente en las patentes WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1. Para preparar copolímeros en bloque resultan especialmente ventajosos los tritiocarbonatos (Macromolecules 2000, 33, 243-245), polimerizando en una primera etapa los monómeros de los bloques extremos B y en una segunda etapa el bloque central A. Tras polimerizar los bloques extremos, la reacción se puede interrumpir y reiniciar. También puede polimerizarse secuencialmente sin interrumpir la reacción. En una variante muy ventajosa se usa el tritiocarbonato (V) para la polimerización:



(V)

En el proceso de elaboración de las masas autoadhesivas de la presente invención el disolvente se elimina preferentemente en una extrusora de concentración, a presión reducida. Para ello se emplean por ejemplo extrusoras monohusillo o de doble husillo, que separan el disolvente preferiblemente por destilación. Las extrusoras de doble husillo se pueden accionar ventajosamente con los dos ejes girando en sentido igual o contrario.

Para desarrollarla oportunamente, a la masa autoadhesiva de la presente invención se le añade hasta un 50% en peso de resinas, sobre todo de un 20 hasta un 40% en peso. Como resinas se usan por ejemplo las terpénicas, las terpenofenólicas, las resinas de hidrocarburo C5 y/o C9, las resinas de pineno, indeno y/o colofonia, solas o combinadas entre sí. En principio se pueden usar todas las resinas compatibles con el respectivo bloque central de poliácrlato, especialmente todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquil-aromáticas, las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales, así como las resinas naturales.

De modo igualmente preferido pueden agregarse aditivos, sobre todo reticulantes, antioxidantes, agentes protectores de la luz y del ozono, ácidos grasos, plastificantes, agentes nucleantes, agentes hinchantes, acelerantes y/o productos de relleno (por ejemplo, negro de humo, TiO₂, esferas huecas o macizas de vidrio u otros materiales).

Como reticulantes compatibles con la masa autoadhesiva, para reticularla químicamente, son apropiados y preferibles los quelatos metálicos, los isocianatos multifuncionales, las aminas multifuncionales o los alcoholes multifuncionales. A parte de otros también pueden usarse ventajosamente acrilatos multifuncionales como reticulantes para una reticulación provocada o promovida por radiación actínica.

Como sustancias iniciadoras y/o promotoras para una reticulación UV de la masa autoadhesiva se añaden fotoiniciadores de UV a los copolímeros en bloque. Como fotoiniciadores se pueden usar con muy buen resultado éteres

ES 2 307 681 T3

de benzoína, como p. ej. benzoínmetiléter y benzoínisopropiléter; acetofenonas sustituidas, como p. ej. 2,2-dietoxi-2-fenil-1-feniletanona, 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona; alfa-cetoles sustituidos como p. ej. 2-metoxi-2-hidroxi-propiofenona; cloruros de sulfonilo aromáticos, como p. ej. cloruro de 2-naftilsulfonilo, y oximas fotoactivas como p. ej. 1-fenil-1,2-propanodion-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

Otro desarrollo de la presente invención, que es especialmente útil para elaborar cintas adhesivas, por ejemplo, se caracteriza porque la masa autoadhesiva (dado el caso ya mezclada) se procesa en estado fundido, en concreto aplicándola sobre un soporte.

Como material soporte han dado buen resultado los materiales usuales y conocidos del especialista, como por ejemplo láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), velos, espumas, telas y tejidos, así como papeles separadores (papeles de pergamino, HDPE, LDPE).

Tras la preparación y la transformación de la masa autoadhesiva se efectúa ventajosamente su reticulación. Ésta se realiza preferentemente mediante breve irradiación UV en un margen aproximado de longitud de onda entre 200 y 400 nm, con lámparas de mercurio de presión alta o media y p. ej. 80 hasta 240 W/cm de potencia, mediante energía térmica en un margen aproximado de temperatura entre 70 y 140°C o mediante radiación ionizante, como por ejemplo el endurecimiento por haces de electrones.

Para la reticulación UV puede ser conveniente ajustar la potencia de las lámparas a la velocidad de la cinta o sombrear parcialmente la cinta en caso de marcha lenta, a fin de disminuir su carga térmica. El tiempo de irradiación depende del modelo y de la potencia de cada lámpara.

Conforme a ello la presente invención se refiere finalmente al empleo de una cinta adhesiva equipada con una masa autoadhesiva como la anteriormente descrita, en concreto para pegados sobre superficies apolares, con la masa autoadhesiva acrílica aplicada - con preferencia en estado fundido - como un film de una o dos caras sobre un soporte.

Ejemplos

La presente invención se ilustra seguidamente con mayor detalle mediante algunos ejemplos, sin pretender limitarse innecesariamente a ellos.

Productos químicos empleados, comercialmente disponibles

Sustancia	Venta	Composición química
Vazo 67	DuPont	2,2'-azo-bis(2-etilpropionitrilo)
Regalite R91	Hercules	?????
Bisomer PPA 6	BPchemicals	Acrilato de polipropilenglicol (6 moles)
Bisomer PEA 6	BPchemicals	Acrilato de polietilenglicol (6 moles)

Métodos de ensayo

Resistencia al cizallamiento (ensayo TA)

Sobre una superficie de acero lisa y limpia se pegó una tira de la cinta adhesiva de 13 mm de ancho. La superficie de aplicación era de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). A continuación se procedió del modo siguiente:

La cinta adhesiva se cargó a temperatura ambiente con un peso de 1 kg y se midió el tiempo que tardó el peso en caer.

Los tiempos resultantes de la resistencia al cizallamiento se indican en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Prueba de adherencia a 180° (ensayo TB1, TB2)

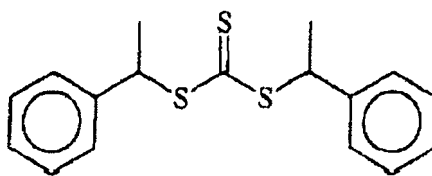
Sobre placas de acero (ensayo TB1) o de PE (ensayo TB2) se pegó una tira de 20 mm de ancho de una masa autoadhesiva acrílica aplicada sobre poliéster. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el substrato con un peso de 2 kg. A continuación la cinta adhesiva se arrancó enseguida del substrato a 30 mm/min, desde un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizaron a la temperatura ambiente en condiciones climatizadas. Los resultados están expresados en N/cm y son la media de tres mediciones.

Incremento de la adhesión (ensayo TC1, TC2)

Sobre placas de acero (ensayo TB1) o de PE (ensayo TB2) se pegó una tira de 20 mm de ancho de una masa autoadhesiva acrílica aplicada sobre poliéster. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el sustrato con un peso de 2 kg. La cinta adhesiva se arrancó del sustrato a las 72 h del pegado a 30 mm/min, desde un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizaron a la temperatura ambiente en condiciones climatizadas. Los resultados están expresados en N/cm y son la media de tres mediciones.

Preparación del tritiocarbonato

Siguiendo las indicaciones de Macromolecules 2000, 33, 243-245 y de Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 se preparó el siguiente tritiocarbonato (V) como regulador.



(V)

*Realización de las polimerizaciones**Poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VI)*

Un recipiente agitado de 500 ml se llenó con 400 ml de estireno y 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 moles), se desgasificó tres veces y luego se llevó a cabo la polimerización en atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 120°C, se añadieron 0,2 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont) y se polimerizó durante 48 h en agitación. Para la separación se enfrió a la temperatura ambiente; el polímero se disolvió en 1000 ml de diclorometano y después se precipitó en 7,5 l de metanol, agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita y luego se analizó por GPC. ($M_n = 22400$, $M_{w/n} = 1,51$).

Poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VII)

Un recipiente agitado de 750 ml se llenó con 500 ml de estireno y 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 moles), se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización en atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 120°C y se polimerizó durante 48 h en agitación. Para la separación se enfrió a la temperatura ambiente; el polímero se disolvió en 1000 ml de diclorometano y después se precipitó en 7,5 l de metanol, agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita y luego se analizó por GPC. ($M_n = 29100$, $M_{w/n} = 1,26$).

Ejemplo 1

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VI), 400 g de acrilato de 2-etilhexilo, 76 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals), 4 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 70°C, bajo agitación. A las 4 h se diluyó con 200 g de acetona/isopropanol (97:3), a las 5 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] y a las 24 h se interrumpió la polimerización.

Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de vacío y a continuación se aplicó en estado fundido mediante una boquilla de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μ m de espesor imprimado con Saran, dejando una capa de 50 g/m². Seguidamente se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 2

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VI), 440 g de acrilato de 2-etilhexilo, 36 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals), 4 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 70°C, bajo agitación. A las 4 h se diluyó con 200 g de acetona/isopropanol (97:3), a las 5 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] y a las 24 h se interrumpió la polimerización.

ES 2 307 681 T3

Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de vacío y a continuación se aplicó en estado fundido mediante una boquilla de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μm de espesor imprimado con Saran, dejando una capa de 50 g/m^2 . Seguidamente se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 3

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VI), 360 g de acrilato de 2-etilhexilo, 116 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals), 4 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 70°C, bajo agitación. A las 4 h se diluyó con 200 g de acetona/isopropanol (97:3), a las 5 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] y a las 24 h se interrumpió la polimerización.

Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de vacío y a continuación se aplicó en estado fundido mediante una boquilla de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μm de espesor imprimado con Saran, dejando una capa de 50 g/m^2 . Seguidamente se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 4

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VII), 340 g de acrilato de n-butilo, 4 g de ácido acrílico, 40 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals) y 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 60°C, agitando; a las 2 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont), a las 6 h se diluyó con 150 g de acetona/isopropanol (97:3) y a las 24 h se interrumpió la polimerización. Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de vacío y a continuación se aplicó en estado fundido mediante una boquilla de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μm de espesor imprimado con Saran, dejando una capa de 50 g/m^2 . Seguidamente se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 5

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VII), 340 g de acrilato de n-butilo, 4 g de ácido acrílico, 40 g de Bisomer PEA 6[®] (de la firma BPchemicals) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 60°C, agitando; a las 2 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont), a las 6 h se diluyó con 150 g de acetona/isopropanol (97:3) y a las 24 h se interrumpió la polimerización. Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de vacío y a continuación se aplicó en estado fundido mediante una boquilla de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μm de espesor imprimado con Saran, dejando una capa de 50 g/m^2 . Seguidamente se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 6

Se procedió de modo análogo al ejemplo 5. Una vez recubierta, la cinta adhesiva se irradió con 10 kGy y un voltaje de aceleración de 200 kV mediante un aparato EBH de la firma Crosslinking. A continuación se comprobó con los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 7

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 32 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (VII), 300 g de acrilato de n-butilo, 4 g de ácido acrílico, 80 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de barrer 20 minutos con argón y desgasificar dos veces, el reactor se calentó hasta 60°C, agitando; a las 2 h se reinició con 0,12 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont), a las 6 h se diluyó con 150 g de acetona/isopropanol (97:3) y a las 24 h se interrumpió la polimerización. Para la separación se enfrió a temperatura ambiente; el copolímero en bloque se aplicó en solución sobre un soporte de PET de 23 μm de grosor imprimado con Saran y la muestra de tela se secó en la estufa durante 10 minutos a 120°C, dejando una capa de 50 g/m^2 . Seguidamente se comprobó mediante los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Ejemplo 8

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 1,8 g del tritiocarbonato (V), 440 g de acrilato de 2-etilhexilo, 36 g de Bisomer PPA 6[®] (de la firma BPchemicals), 4 g de ácido acrílico y 250 g de acetona; el recipiente se desgasificó tres veces y luego se llevó a cabo la polimerización en atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó hasta 80°C, se añadieron 0,2 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont) y a las 4 h de tiempo de reacción se reinició con otros 0,2 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). A las 48 h se interrumpió la polimerización, sin dejar de agitar, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación el polímero se liberó de disolvente en una estufa de vacío, se disolvió en 200 g de tolueno y 75 g de estireno y se inició de nuevo la polimerización en un reactor convencional. Para ello el recipiente se desgasificó tres veces y se llenó de argón. Para la iniciación se calentó a 115°C y se añadió 0,1 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). Después de 3 h y 6 h se reinició otra vez, respectivamente, con 0,1 g de Vazo 67[®] (de la firma DuPont). A las 48 h de tiempo de reacción la polimerización se interrumpió enfriando a temperatura ambiente. El copolímero en bloque resultante se aplicó en solución sobre un soporte de PET de 23 µm de grosor imprimado con Saran y la muestra de tela se secó en la estufa durante 10 minutos a 120°C, dejando una capa de 50 g/m². Seguidamente se comprobó mediante los métodos de ensayo TA, TB1, TB2, TC1 y TC2.

Resultados

En la tabla siguiente figuran las propiedades técnicas de adherencia de estos ejemplos 1 hasta 8.

Tabla 1							
Ejemplo	TRC ta /TA [min]	FA/TB1 [N/cm]	FA/TB2 [N/cm]	FA/TC1 [N/cm]	FA/TC2 [N/cm]	Incremento de adhesión Acero [%]	Incremento de adhesión PE [%]
1	+10000	3,0	0,8	3,1	0,9	+3,3	+12,5
2	+10000	3,8	0,9	4,2	1,1	+10,5	+22,2
3	+10000	2,7	0,6	2,7	0,7	0	+16,7
4	+10000	3,6	0,9	3,8	1,0	+5,6	+11,1
5	+10000	3,5	0,8	3,7	1,0	+5,7	+25
6	+10000	2,0	0,4	2,2	0,4	+10	0
7	+10000	3,2	0,6	3,3	0,6	+3,1	0
8	3480	2,5	0,5	2,9	0,6	+16	+20
TRC: tiempos de resistencia al cizallamiento en min. FA: fuerza de adherencia en N/cm B1: inmediata sobre acero B2: inmediata sobre polietileno C1: a las 72 h sobre acero C2: a las 72 h sobre polietileno Incremento de adhesión: aumento porcentual tras 72 h respecto al valor inmediato							

Los ejemplos 1 hasta 3 representan copolímeros en bloque de poliestireno aplicados en estado fundido, que llevan distintas proporciones de Bisomer PPA 6[®] como comonomero. Todas las masas adhesivas muestran un bajo incremento de adhesión, debido a las cadenas laterales etoxiladas, tanto sobre acero como sobre polietileno. Las masas adhesivas también son muy resistentes al cizallamiento, gracias a la composición de la presente invención. Los ejemplos 4 hasta 7 son copolímeros en bloque de poliestireno con un elevado peso molecular medio (numérico) y asimismo con distintas proporciones de Bisomer PPA 6[®] o PEA 6[®]. El ejemplo 6 se reticuló además con 10 kGy de EB, resultando que la reticulación adicional disminuye aún más el nivel de adherencia, pero no empeora el incremento de adhesión. El ejemplo 7 demuestra que los copolímeros en bloque aplicados en solución también muestran un bajo incremento de adhesión, gracias a la composición de la presente invención. El ejemplo 8 es un copolímero en bloque inverso de tipo P(A)-P(B)-P(A) que también muestra un bajo incremento de la adhesión.

REIVINDICACIONES

1. Masa autoadhesiva a base de copolímeros en bloque que poseen, como mínimo, una unidad formada por tres bloques poliméricos sucesivos, escogidos en orden variable del grupo de los bloques poliméricos P(A) y P(B), **caracterizada** porque

- P(A) representa un bloque homopolimérico o copolimérico que puede obtenerse a partir de un componente A formado por al menos dos monómeros A1, A2, de modo que el bloque polimérico P(A) tiene una temperatura de reblandecimiento de -80°C hasta 0°C,
- al menos uno de los monómeros (A1) del componente A es un derivado de ácido acrílico o ácido metacrílico de la fórmula general



donde $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$ o CH_3 y R^{II} es un radical alquilo alifático, lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no, saturado o insaturado, de 1 hasta 20 átomos de carbono,

- al menos otro de los monómeros (A2) del componente A es un monómero acrilado de la fórmula general



donde $\text{R}^{\text{III}} = \text{H}$ o CH_3 y R^{IV} es un glicol oligómero o polímero con al menos dos unidades de glicol,

- P(B) representa un bloque homopolimérico o copolimérico que puede obtenerse partiendo de un componente B formado por al menos un monómero B1, de modo que el bloque polimérico P(B) tiene una temperatura de transición vítrea de 20°C hasta 175°C,
- los bloques poliméricos P(A) no son homogéneamente miscibles con los bloques poliméricos P(B).

2. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómero A3 para el componente A se usa al menos un compuesto vinílico con grupos funcionales.

3. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el componente A tiene la composición siguiente:

- 25 hasta 97% en peso de derivados de ácido acrílico y/o metacrílico correspondientes al monómero A1,
- 3 hasta 50% en peso de glicol oligómero o polímero correspondiente al monómero A2,
- 0 hasta 25% en peso de compuestos vinílicos correspondientes al monómero A3.

4. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque como resto R^{II} del monómero A1 se elige un radical alquilo alifático, lineal, ramificado o cíclico, sustituido o sin sustituir, saturado o insaturado de 4 hasta 14 átomos de carbono.

5. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque como monómeros A2 se eligen acrilatos de polietilenglicol, metacrilatos de poli-etilenglicol, acrilatos de polipropilenglicol y/o metacrilatos de polipropilenglicol.

6. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque al menos uno de los monómeros del componente A se elige de manera que tenga uno o más grupos funcionales utilizables para una reacción de reticulación de los copolímeros en bloque, especialmente para una reticulación térmica o radioquímica, sobre todo una reticulación provocada y/o promovida por radiación UV o por irradiación con haces de electrones.

7. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque al menos uno de los monómeros del componente A se elige del grupo de los derivados acrílicos que poseen como mínimo un doble enlace que no reacciona durante una polimerización radicalaria.

8. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el componente B se elige de manera que los bloques poliméricos P(B) sean capaces de formar un dominio estructural de dos fases con los bloques poliméricos P(A).

9. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el copolímero en bloque tiene un peso molecular medio (numérico) comprendido entre 5.000 y 600.000 g/mol, especialmente entre 80.000 y 450.000 g/mol.

ES 2 307 681 T3

10. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque el contenido de los bloques poliméricos P(B) está comprendido entre 10 y 60% en peso, sobre todo entre 15 y 40% en peso del total de copolímero en bloque.

- 5 11. Masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque se le añade hasta un 50% en peso, especialmente entre 20 y 40% en peso, de resinas y/u otros aditivos, sobre todo reticulantes, antioxidantes, agentes protectores de la luz y del ozono, ácidos grasos, plastificantes, agentes nucleantes, agentes hinchantes, acelerantes y/o productos de relleno.
- 10 12. Uso de una masa autoadhesiva, según al menos una de las reivindicaciones precedentes, para una cinta adhesiva dotada de dicha masa autoadhesiva, concretamente una cinta adhesiva para pegados sobre superficies apolares, en la cual la masa autoadhesiva se ha aplicado - con preferencia en estado fundido - como un film de una o dos caras sobre un soporte.
- 15 13. Método para preparar una masa autoadhesiva según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el copolímero en bloque se obtiene mediante una polimerización radicalaria controlada por tritiocarbonato.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65