



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 814**

51 Int. Cl.:
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01994372 .9**
86 Fecha de presentación : **19.10.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1332193**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2003**

54 Título: **Composición adhesiva y lámina adhesiva.**

30 Prioridad: **02.11.2000 JP 2000-335464**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

72 Inventor/es: **Abe, Hidetoshi y**
Koyama, Takeshi

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Composición adhesiva y lámina adhesiva.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la mejora de una composición adhesiva que comprende un polímero fijador y un polímero cristalino compatible con el polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión del polímero cristalino.

Una composición adhesiva de este tipo es particularmente útil como material para la capa adhesiva de una lámina adhesiva. Una lámina adhesiva de este tipo se usa preferiblemente en los campos de la publicidad, decoración, señales, partes electrónicas, aplicaciones médicas, etc. Las láminas adhesivas de la presente invención incluyen las formas de materiales adhesivos llamadas películas o cintas adhesivas.

15 Antecedentes de la invención

Los adhesivos que comprenden polímeros fijadores como componentes principales se llaman adhesivos sensibles a la presión (fijadores), y se pueden adherir firmemente a los materiales simplemente aplicando una presión sobre los adhesivos. Cuando el adhesivo contiene un polímero fijador y un polímero cristalino, puede usarse como un adhesivo sensible al calor.

Como tal adhesivo que contiene un polímero fijador y un polímero cristalino, por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 5.192.612 (correspondiente al documento JP-B-3021646) describe una composición sensible a la presión que comprende una resina base adhesiva sensible a la presión (un polímero fijador tal como polímero acrílico), una resina antifijadora y un material particulado antifijador. Un ejemplo preferible específico de la resina antifijadora es policaprolactona sustancialmente lineal que tiene un peso molecular de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 342.000. La policaprolactona es un polímero cristalino que muestra propiedades no fijadoras a temperatura ambiente (aproximadamente de 15 a 30°C).

El adhesivo sensible a la presión anteriormente descrito puede adherirse a un adherente presionando el adhesivo contra el adherente. La resina antifijadora anterior y las partículas antifijadoras reducen eficazmente la fijación sobre la superficie del adhesivo a temperatura ambiente y mejoran la capacidad de poder volver a pegarse. Las partículas antifijadoras son partículas inorgánicas tales como la sílice.

En la anterior patente de los EE.UU., no se supone que el material adhesivo se despegue (incluyendo el despegado térmico) durante o después del uso del material adhesivo después de la adherencia final. Por tanto, el adhesivo como tal no puede usarse como un adhesivo que tenga propiedades de fácil despegado térmico, que se describen a continuación. Para conferir propiedades de fácil despegado térmico al adhesivo, debe mejorarse la compatibilidad del polímero cristalino y del polímero fijador, tal como se describe a continuación. Sin embargo, la patente de los EE.UU. no da a conocer la mejora de la estructura molecular (los tipos de grupos funcionales y/o sustituyentes en la molécula, un peso molecular promedio en peso, etc.) del polímero fijador para aumentar la compatibilidad con el polímero cristalino.

La patente de los EE.UU. nº 5.412.035 (correspondiente al documento JP-A-6-510548) da a conocer una composición adhesiva sensible a la presión que se vuelve sensible a la presión a al menos una temperatura en el intervalo entre 20°C y 40°C, y comprende un componente adhesivo polimérico sensible a la presión y un polímero cristalino.

El polímero cristalino normalmente no es fijador a temperatura ambiente y está diseñado molecularmente para que tenga buena compatibilidad con el componente adhesivo polimérico sensible a la presión.

El punto de fusión T_a (°C) del polímero cristalino, que se mide en la composición, es inferior al punto de fusión T_m (°C) del polímero cristalino como tal, y la diferencia $T_m - T_a$ es preferiblemente desde 1°C hasta 9°C. En la patente de los EE.UU., T_m es preferiblemente desde 20°C hasta 102°C.

La composición adhesiva dada a conocer tiene propiedades de fácil despegado térmico (capacidad de despegado térmico), es decir, una resistencia al despegado P2 (g/cm) a una cierta temperatura superior a T_a es menor que una resistencia al despegado P1 (g/cm) a una cierta temperatura inferior al T_a . Esta publicación no da a conocer ni el uso de polímeros cristalinos tales como la policaprolactona ni la mejora de la estructura molecular (por ejemplo, los tipos de grupos funcionales y/o sustituyentes en la molécula, etc.) del polímero fijador para mejorar la compatibilidad con la policaprolactona y hacerla compatible con la policaprolactona a una temperatura superior al punto de fusión de la policaprolactona. Además, esta publicación no da a conocer la mejora para aumentar la capacidad de despegado térmico y las propiedades de adherencia a baja temperatura (propiedades de adherencia a baja temperatura) de una composición adhesiva de este tipo al mismo tiempo.

El documento JP-A-2000-119624 da a conocer una composición adhesiva que comprende un polímero fijador y una policaprolactona cristalina específicas. Usando la composición adhesiva que se da a conocer, puede adherirse un objeto a un adherente presionando en caliente (presionando después de calentar o presionando mientras se calienta). Es esencial para el polímero fijador que se da a conocer tener dos grupos funcionales, esto es, un grupo hidroxilo

y un grupo fenilo, en la molécula, y la compatibilidad con la policaprolactona se mejora mediante las funciones de esos grupos funcionales. Con un adhesivo de este tipo, puede evitarse la fijación sobre la superficie de adherencia a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) con la función del polímero cristalino que tiene unidades de polioli-
tales como la policaprolactona en la molécula.

Ninguna de las publicaciones anteriores da a conocer composiciones adhesivas que puedan despegarse térmica-
mente que comprendan poliuretano cristalino como un polímero cristalino que tiene unidades de polioli-
formadas a partir de polioli cristalino como unidades de repetición.

Sumario de la invención

Mientras tanto, en el caso de láminas adhesivas usadas al aire libre (aplicaciones publicitarias, etc.), algunas veces
se requiere que las láminas adhesivas hayan mejorado las propiedades de adherencia (resistencia al despegado) a
temperatura relativamente baja (inferior a 10°C) de forma que puedan usarse en invierno en Japón. En algunos casos,
se requieren las buenas propiedades de despegado térmico junto con la mejora de tales propiedades de adherencia a
baja temperatura. En tal caso, es ventajoso un polímero cristalino para la mejora de las propiedades de despegado
térmico y las propiedades de adherencia a baja temperatura, cuando el polímero cristalino es (1) un polioli cristalino tal
como la policaprolactona, etc. o (2) un poliuretano cristalino que comprende unidades de repetición formadas a partir
de un polioli cristalino como unidades de repetición en la molécula.

Sin embargo, el polímero fijador que tiene un número relativamente alto de grupos fenilos en la molécula, que
se da a conocer en el documento JP-A-2000-119624, tiene una temperatura de transición vítrea T_g alta. Así, una
composición adhesiva que comprende un polímero fijador de este tipo y un polímero cristalino compatible con el
mismo tiende a disminuir sus propiedades de adherencia a baja temperatura.

Así, los presentes inventores han hecho amplias investigaciones y estudios en las condiciones de selección de mate-
rial para la mejora eficaz de las propiedades de despegado térmico y las propiedades de adherencia a baja temperatura
al mismo tiempo en composiciones adhesivas que comprenden un polioli o poliuretano cristalino que comprende las
unidades derivadas a partir de un polioli cristalino de este tipo como unidades de repetición en la molécula esqueleto.
Como resultado, se ha encontrado que los siguientes dos puntos son importantes:

(1) Un sustituyente (o grupo funcional) que se incluye en la molécula polimérica fijadora se selecciona de manera
adecuada para disminuir la T_g del polímero fijador tanto como sea posible y, al mismo tiempo, mejorar la compati-
bilidad del polímero fijador y el polímero cristalino.

(2) Un sustituyente que se incluye en la molécula polimérica fijadora se selecciona de manera adecuada para
disminuir la T_g del polímero fijador tanto como sea posible y hacer el peso molecular del polímero fijador relativamente
alto y, al mismo tiempo, se selecciona el tipo de polímero cristalino de manera que la compatibilidad del polímero
fijador y del polímero cristalino se mejore.

Los presentes inventores han hecho investigaciones y estudios adicionales sobre la selección y combinación de
tales materiales que encajan con las condiciones anteriores, y han completado la presente invención.

Es decir, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva que pueda mejorar eficaz-
mente las propiedades de despegado térmico (propiedades de fácil despegado térmico) y las propiedades de adherencia
a baja temperatura al mismo tiempo.

Para lograr el objetivo anterior, la presente invención proporciona una composición adhesiva que comprende un
polímero cristalino y un polímero fijador compatible con dicho polímero cristalino a una temperatura superior al punto
de fusión de dicho polímero cristalino, caracterizada porque:

dicho polímero cristalino comprende unidades de polioli formadas a partir de polioli cristalino como unidades de
repetición en la molécula,

dicho polímero fijador tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y un grupo carboxilo en la molécula,

un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades
de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las
unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador, y

dicho grupo alquilo incluye un grupo butilo; y

una composición adhesiva que comprende un polímero cristalino y un polímero fijador compatible con dicho
polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polímero cristalino, caracterizada porque:

dicho polímero cristalino es poliuretano que comprende unidades de polioli formadas a partir de polioli cristalino
como unidades de repetición en la molécula,

ES 2 278 814 T3

dicho polímero fijador tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y un grupo carboxilo en la molécula,

un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador, y

dicho polímero fijador tiene un peso molecular medio de 500.000 a 2.000.000.

Descripción detallada de la invención

La composición adhesiva de la primera realización de la presente invención se caracteriza porque:

(1) el polímero cristalino comprende unidades de poliol formadas a partir de poliol cristalino como unidades de repetición en la molécula,

(2) el polímero fijador tiene un grupo butilo y un grupo carboxilo en la molécula, y

(3) un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador.

El polímero fijador que tiene un grupo butilo y un grupo carboxilo en la molécula puede mejorar las propiedades de despegado térmico ya que es compatible con el polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión del polímero cristalino. Además, tal polímero fijador no necesita un grupo fenilo para mejorar la compatibilidad con el polímero cristalino. Los grupos butilo no necesariamente aumentan la T_g del polímero fijador incluso cuando el polímero fijador tiene un número relativo alto de grupos butilo.

Además, la cantidad de las unidades monoméricas que tienen el grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono es desde el 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales del polímero fijador. Por tanto, la T_g del polímero fijador puede disminuirse eficazmente.

El polímero cristalino que comprende las unidades de poliol derivadas del poliol cristalino como las unidades de repetición en la molécula incluye el poliol cristalino en sí mismo, y "poliuretano cristalino" que comprende las unidades de poliol como unidades de repetición de la molécula.

No se ha aclarado la razón por la cual el polímero fijador que tiene el grupo butilo y el grupo carboxilo en la molécula tiene buena compatibilidad con el polímero cristalino, pero se puede suponer lo siguiente:

Normalmente, la molécula esqueleto del poliol cristalino comprende un grupo alquileo que tiene 3 o más átomos de carbono. El grupo alquileo del poliol cristalino y el grupo butilo del polímero fijador tienen estructuras similares. Así, si hubiera algún desencadenante que provocara la compatibilización de los dos polímeros, se compatibilizarían. Mientras tanto, la molécula esqueleto de un poliol incluye un enlace con un átomo de oxígeno (por ejemplo, enlace éster, enlace éter, etc.), mientras que el polímero fijador tiene un grupo carboxilo. El grupo hidroxilo del grupo carboxilo y el átomo de oxígeno en el enlace que contiene oxígeno de la molécula esqueleto del poliol pueden atraerse entre sí y desencadenar la compatibilización de los polímeros. Tal atracción del grupo hidroxilo y del átomo de oxígeno puede deberse al enlace de hidrógeno.

Desde tales puntos de vista, las unidades de poliol del compuesto cristalino comprenden preferiblemente un esqueleto de un alquileo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono, ya que la compatibilidad del polímero fijador que tiene el grupo butilo y el grupo carboxilo y el polímero cristalino se vuelve particularmente buena.

Ejemplos de las unidades de poliol que comprenden esqueletos de alquileo de C_4 - C_6 incluyen tetrametilenglicol, caprolactona de anillo abierto, valerolactona de anillo abierto, adipatos, hexanodiol, etc.

El polímero cristalino preferible es (1) una policaprolactona cristalina en sí misma o (2) un poliuretano cristalino que comprende unidades de policaprolactona (residuos de reacción derivados de la policaprolactona cristalina) como las unidades de repetición en la molécula.

El polímero cristalino particularmente preferible es el poliuretano (2) cristalino ya que es ventajoso para aumentar la compatibilidad con el polímero fijador.

Cuando el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en el polímero fijador es inferior al 60% en moles, las propiedades de adherencia a baja temperatura de la composición adhesiva no pueden mejorarse eficazmente.

Cuando el polímero fijador no contiene ningún grupo funcional que aumente la compatibilidad del polímero fijador con el polímero cristalino que no sea el grupo butilo y el grupo carboxilo, la fracción de unidades monoméricas

que comprenden los grupos butilos disminuye y de esta forma la compatibilidad del polímero fijador y el polímero cristalino tiende a deteriorarse.

5 Cuando el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono supera el 99% en moles, el contenido en unidades monoméricas que tienen los grupos carboxilo disminuye. En tal caso, la compatibilidad del polímero fijador y del polímero cristalino tiende a deteriorarse. La disminución de la compatibilidad lleva a un deterioro de las propiedades de despegado térmico de la composición adhesiva.

10 Por consiguiente, para aumentar las propiedades de adherencia a baja temperatura y las propiedades de despegado con un buen equilibrio, el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono es preferiblemente desde el 65 hasta el 98% en moles, particular y preferiblemente desde el 70 hasta el 95% en moles.

15 En la composición adhesiva de la primera realización, el contenido del polímero cristalino no está limitado en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención. En general, el contenido del polímero cristalino es de desde el 1 hasta el 50% en peso (en términos de productos no volátiles), preferiblemente de desde el 2 hasta el 45% en peso, particular y preferiblemente de desde el 3 hasta el 40% en peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

20 Cuando el contenido del polímero cristalino es demasiado bajo, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico. Cuando el contenido del polímero cristalino es demasiado alto, puede que no se mejoren eficazmente las propiedades de adherencia a baja temperatura.

25 En la primera realización de la primera invención, la T_g (temperatura de transición vítrea) del polímero fijador es normalmente de desde -50 hasta -10°C, preferiblemente de desde -40 hasta -12°C, particular y preferiblemente de desde -30 hasta -15°C. Cuando la T_g del polímero fijador es demasiado alta, puede que no se mejoren las propiedades de adherencia a baja temperatura. Cuando la T_g del polímero fijador es demasiado baja, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico.

30 La composición adhesiva de la segunda realización se caracteriza porque una composición adhesiva que comprende un polímero cristalino y un polímero fijador compatible con dicho polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polímero cristalino, caracterizada porque:

35 (i) el polímero cristalino es poliuretano el cual comprende unidades de polioli formadas por un polioli cristalino como unidades de repetición en la molécula,

(ii) el polímero fijador tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y un grupo carboxilo en la molécula,

40 (iii) un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador, y

(iv) el polímero fijador tiene un peso molecular promedio en peso de 500.000 a 2.000.000.

45 El polímero fijador que tiene el grupo alquilo anterior y el grupo carboxilo en la molécula puede mejorar las propiedades de despegado térmico ya que es compatible con el poliuretano cristalino a una temperatura superior al punto de fusión del poliuretano cristalino. Además, un polímero fijador de este tipo no necesita un grupo fenilo para mejorar la compatibilidad con el poliuretano cristalino. El contenido en unidades monoméricas que tiene el grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en el polímero fijador es desde el 60 hasta el 99% en moles. Cuando el grupo alquilo tiene 8 o menos átomos de carbono, tiene una función para aumentar la T_g del polímero fijador muy inferior que un grupo fenilo. Así, es ventajoso disminuir la T_g del polímero fijador.

50 En la segunda realización, la T_g del polímero fijador puede ser ligeramente superior a aquella de la primera realización, ya que el peso molecular relativamente alto del polímero fijador (al menos 50.000) puede mejorar las propiedades de adherencia a baja temperatura de la composición adhesiva. Por consiguiente, la T_g del polímero fijador puede ser normalmente de desde -50 hasta -5°C, preferiblemente de desde -40 hasta -7°C. Cuando la T_g del polímero fijador es demasiado alta, puede que no se mejoren las propiedades adhesivas a baja temperatura. Cuando la T_g del polímero fijador es demasiado baja, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico.

60 No se ha aclarado la razón por la cual el polímero fijador anterior tiene buena compatibilidad con el poliuretano cristalino, pero se puede suponer lo siguiente:

65 Normalmente, la molécula esqueleto del polímero cristalino comprende un grupo alquilo que tiene 3 o más átomos de carbono tal como se describe anteriormente. El grupo alquilo del polioli cristalino y los grupos alquilo excepto el grupo butilo (los grupos alquilo que tienen de 5 a 8 átomos de carbono) del polímero fijador tienen efectos relativamente bajos para mejorar la compatibilidad debido a la similitud estructural en comparación con el grupo butilo. Sin embargo, si hubiera un fuerte desencadenante que provocara la compatibilización de los dos polímeros, se compatibilizarían. El poliuretano contiene enlaces uretano en la molécula además de los enlaces que contienen oxígeno de la molécula esqueleto de polioli. Así, además de la atracción entre los enlaces que contienen oxígeno de la

molécula esqueleto de poliol y los grupos carboxilo, (i) la atracción entre los enlaces NH (nitrógeno-hidrógeno) en los enlaces uretano y los grupos carbonilo (C=O) en los grupos carboxilo del polímero fijador, y (ii) la atracción entre los grupos carbonilo (C=O) en los enlaces uretano y los grupos OH en los grupos carbonilo del polímero fijador puede esperarse que desencadenen la compatibilización de los polímeros.

5 Cuando se aumenta el peso molecular del polímero fijador, el número de grupos alquilo contenidos en una molécula del polímero aumenta. Así, puede esperarse el efecto acumulativo logrado por el aumento del número de grupos alquilo, si el efecto de aumentar la compatibilidad del polímero debido a la similitud estructural de los grupos alquilo es inferior al grupo butilo.

10 Es decir, el efecto de los enlaces uretano del polímero cristalino y el efecto (efecto acumulativo) del número de grupos alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en el polímero fijador pueden aumentar sinérgicamente la compatibilidad de los polímeros.

15 Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero fijador supera los 2.000.000, la función de disminuir la compatibilidad debido al incremento del peso molecular se vuelve significativa. Por tanto, el peso molecular promedio en peso preferiblemente no supera los 2.000.000. En vista del equilibrio entre los efectos acumulativos de los grupos alquilo y los efectos del peso molecular, el peso molecular promedio en peso del polímero fijador es preferiblemente de desde 1.000.000 hasta 1.500.000.

20 En el presente documento, el “peso molecular” es un peso molecular convertido de poliestireno medido con GPC (gel permeation chromatography - cromatografía de permeación en gel). En el caso del polímero fijador, el peso molecular es el del polímero fijador no reticulado.

25 Desde el punto de vista de la mejora de la compatibilidad, las unidades de poliol formadas a partir del poliol cristalino comprenden preferiblemente el esqueleto de alquileo que tiene de 4 a 6 átomos de carbono.

30 Un poliuretano cristalino preferible se prepara usando policaprolactona como poliol cristalino y comprende los residuos de reacción derivados de la policaprolactona como las unidades de poliol (poliuretano de policaprolactona), ya que este poliuretano tiene una compatibilidad particularmente buena con el polímero fijador que tiene el grupo alquilo y el grupo carboxilo anteriores.

35 Cuando el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en el polímero fijador es inferior al 60% en moles, las propiedades de adherencia a baja temperatura de la composición adhesiva no pueden mejorarse eficazmente.

40 Cuando el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono supera el 99% en moles, el contenido en unidades monoméricas que tienen los grupos carboxilo disminuye. En tal caso, la compatibilidad del polímero fijador y el poliuretano tiende a deteriorarse, y así las propiedades de despegado térmico de la composición adhesiva se deterioran.

45 Por consiguiente, para aumentar las propiedades de adherencia a baja temperatura y las propiedades de despegado térmico con un buen equilibrio, el contenido en unidades monoméricas del grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono es preferiblemente de desde el 65 hasta el 98% en moles, particular y preferiblemente de desde el 70 hasta el 95% en moles.

50 En la composición adhesiva de la segunda realización, el contenido del poliuretano cristalino no está limitado en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención. En general, el contenido en poliuretano cristalino es de desde el 1 hasta el 50% en peso (en términos de productos no volátiles), preferiblemente de desde el 2 hasta el 45% del peso, particular y preferiblemente de desde el 3 hasta el 40% del peso, basado en el peso total de la composición adhesiva.

55 Cuando el contenido en poliuretano cristalino es demasiado bajo, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico. Cuando el contenido en poliuretano cristalino es demasiado alto, puede que no se mejoren eficazmente las propiedades de adherencia a baja temperatura.

Polímero fijador

60 El polímero fijador usado en la primera y la segunda realización de la presente invención es un polímero que es fijador a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), y compatible con el polímero cristalino cuando se calienta hasta una temperatura no inferior al punto de fusión del polímero cristalino. El polímero fijador es preferiblemente reticulable. El polímero fijador es particular y preferiblemente reticulado para aumentar las propiedades de despegado térmico.

65 Puede determinarse si el polímero fijador se compatibiliza con el polímero cristalino cuando se calienta hasta una temperatura no inferior al punto de fusión de las unidades de poliol con la claridad de la composición adhesiva, esto es, el cambio (disminución) de la opacidad. Por ejemplo, la transparencia de una película adhesiva (un adhesivo en forma de película) que consiste en la composición adhesiva de la presente invención y que tiene un espesor de 20 a

60 μm se compara entre el estado calentado a una temperatura no inferior al punto de fusión del polímero cristalino y el estado a una temperatura inferior al punto de fusión (por ejemplo, temperatura ambiente, aproximadamente 25°C). A temperatura ambiente, el polímero cristalino normalmente forma finos cristales y se dispersa en la matriz que comprende el polímero fijador. Así, la película adhesiva tiene una transparencia relativamente alta, y la opacidad
 5 medida con un medidor de diferencia de color es del 5% o superior (normalmente del 20% o inferior). Cuando el polímero cristalino se funde y se compatibiliza con el polímero fijador a una temperatura no inferior al punto de fusión del polímero cristalino, la opacidad disminuye, y la película adhesiva se vuelve sustancialmente transparente. Si el polímero cristalino se funde pero no se compatibiliza con el polímero fijador, la opacidad no cambia sustancialmente. En tal caso, una opacidad menor significa una mejor compatibilidad. Por consiguiente, la opacidad de la película
 10 adhesiva medida con el medidor de diferencia de color es preferiblemente del 3% o inferior, más preferiblemente del 2% o inferior, cuando el poliuretano y el polímero fijador están en el estado compatibilizado.

La compatibilidad del polímero cristalino y del polímero fijador puede juzgarse simplemente por la transparencia de una disolución que contenga los dos polímeros. Es decir, un requisito previo para la buena compatibilidad entre
 15 el polímero fijador y el polímero cristalino es que se forme una mezcla transparente, cuando se mezclan la primera disolución que contiene el polímero fijador disuelto y la segunda disolución que contiene el polímero cristalino disuelto.

Además, la compatibilidad de los dos polímeros puede confirmarse comprobando la transmisión de la luz polarizada con un microscopio de polarización. Como bien se sabe, cuando los ejes de polarización de un par de placas
 20 polarizantes se cruzan en ángulos rectos, la luz no pasa, de manera que se vuelve sustancialmente oscuro.

Se observan un par de placas polarizantes, las cuales se disponen de forma que sus ejes de polarización estén cruzados en ángulos rectos, al insertar la película adhesiva hecha con la composición adhesiva de la presente invención
 25 entre ellas. A temperatura ambiente, los cristales finos del polímero cristalino hacen girar el plano de polarización de la luz que entra en la película adhesiva, y así se permite que la luz pase a través de ambas placas polarizantes. Como, normalmente, las direcciones de los ejes cristalinos están al azar, el polímero cristalino contiene los cristales que hacen girar el plano de polarización justo 90 grados para permitir que la luz pase a través de ambas placas polarizantes, y también los cristales que difícilmente permiten que la luz pase a través de las placas polarizantes. Cuando los
 30 cristales finos del polímero cristalino son más pequeños y están mejor dispersos, tienen una mayor compatibilidad con el polímero fijador. Por consiguiente, según aumenta la compatibilidad de ambos polímeros, el tamaño del cristal disminuye, y por tanto, la película entera del campo de visión del microscopio (de 100 a 200 aumentos) se observa débilmente brillante. Cuando la compatibilidad de los polímeros es baja, el tamaño del cristal se hace grande, y por tanto, los cristales pueden observarse como puntos brillantes salpicados sobre el fondo oscuro. Cuando el polímero
 35 cristalino se funde y se hace compatible con el polímero fijador, la mezcla polimérica contenida en la película adhesiva es óptimamente isotrópica, y es más oscura que a temperatura ambiente.

Los polímeros fijadores usados en la primera y segunda realización pueden comprender polímeros acrílicos, copolímeros nitrilo - butadieno (NBR, etc.), poliuretano amorfo, polímeros de silicona, etc. Los polímeros fijadores pueden
 40 usarse por separado o en una mezcla de dos o más.

Polímero fijador en la primera realización

El polímero fijador usado en la primera realización de la presente invención puede prepararse polimerizando una
 45 mezcla monomérica (una mezcla monomérica inicial) que contiene el monómero que tiene el grupo butilo en la molécula, teniendo el monómero el grupo carboxilo en la molécula, y opcionalmente otro monómero copolimerizable. Alternativamente, los grupos carboxilo en la molécula pueden convertirse a grupos butilo después de la polimerización.

Ahora, se explica un ejemplo preferido del polímero acrílico, el cual se usa preferiblemente en la primera realiza-
 50 ción.

Un polímero de este tipo es un polímero acrílico preparado mediante polimerización de una mezcla monomérica (una mezcla monomérica inicial) que contiene (A) un monómero (met)acrílico que tienen un grupo butilo en la mo-
 55 lécula y (B) un monómero (met)acrílico que tiene un grupo carboxilo en la molécula. Puede prepararse un polímero de este tipo llevando a cabo la copolimerización mediante un método convencional tal como la polimerización en disolución.

Como el monómero (A) (met)acrílico que tiene un grupo butilo en la molécula pueden usarse, (met)acrilato de n-
 60 butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de butoxietilo y similares. Preferiblemente, se usa (met)acrilato de n-butilo.

Como el monómero (B) (met)acrílico que tiene un grupo carboxilo pueden usarse, ácido (met)acrílico, ácido fu-
 márico y similares.

Ejemplos del monómero opcional copolimerizable, el cual se usa además de los monómeros (A) y (B), incluyen
 65 acrilonitrilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de propilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, etc.

ES 2 278 814 T3

El contenido total en unidades monoméricas que tienen el grupo butilo (unidades de repetición derivadas del monómero que tiene el grupo butilo) y las unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo en la molécula del polímero fijador no está limitado, en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención.

5 En general, el contenido total en las dos unidades monoméricas es de al menos el 65% en moles, preferiblemente de al menos el 72% en moles, particular y preferiblemente de desde el 83 hasta el 100% en moles.

Cuando el contenido total en esas unidades monoméricas es demasiado bajo, puede deteriorarse la compatibilidad del polímero fijador con el polímero cristalino.

10

El contenido en unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo en la molécula del polímero fijador es normalmente de desde el 1 hasta el 25% en moles, preferiblemente de desde el 3 hasta el 22% en moles, particular y preferiblemente de desde el 5 hasta el 20% en moles. Cuando el contenido en unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo es demasiado alto, las propiedades de adherencia a baja temperatura pueden disminuir. Cuando el contenido es demasiado bajo, las propiedades de despegado térmico pueden disminuir.

15

El contenido en unidades monoméricas que tienen el grupo butilo en la molécula del polímero fijador es normalmente de desde el 35 hasta el 99% en moles, preferiblemente de desde el 40 hasta el 98% en moles, particular y preferiblemente de desde el 45 hasta el 95% en moles. Cuando el contenido en unidades monoméricas que tienen al grupo butilo es demasiado bajo, pueden deteriorarse las propiedades de adherencia a baja temperatura y también las propiedades de despegado térmico.

20

Como polímero fijador, se prefiere el polímero acrílico, ya que el polímero acrílico puede mostrar propiedades de despegado térmico buenas y también propiedades de adherencia buenas a baja temperatura, particularmente cuando se combina con policaprolactona o poliuretano de policaprolactona.

25

En la composición adhesiva de la primera realización, el contenido en polímero fijador es normalmente de desde el 49 hasta el 98% totales peso, preferiblemente de desde el 54 hasta el 97% en peso, particular y preferiblemente de desde el 59 hasta el 96% en peso. Cuando el contenido en polímero fijador es demasiado alto, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico. Cuando este contenido es demasiado bajo, pueden que no se mejoren eficazmente las propiedades de adherencia a baja temperatura.

30

Cuando se reticula el polímero fijador, puede mejorarse la limpieza a la retirada (la propiedad del adhesivo de no dejar componente adhesivo en la superficie adherente después del despegado) en adición a la mejora en las propiedades de adherencia a baja temperatura y las propiedades de despegado térmico. El método concreto para reticular el polímero fijador se explicará a continuación.

35

En la primera realización, el peso molecular del polímero fijador no está limitado, en la medida en que se consigan los efectos deseados (propiedades de despegado térmico, propiedades de adherencia a baja temperatura, etc.). En general, el peso molecular promedio en peso del polímero fijador no reticulado es de desde 100.000 hasta 2.000.000, preferiblemente de desde 200.000 hasta 1.000.000.

40

Polímero fijador en la segunda realización

El polímero fijador usado en la segunda realización de la presente invención puede prepararse polimerizando una mezcla monomérica que contenga el monómero que tiene el grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en la molécula, el monómero que tiene el grupo carboxilo en la molécula, y opcionalmente un monómero copolimerizable como el polímero fijador usado en la primera realización. Alternativamente, los grupos carboxilos en la molécula pueden convertirse en los grupos alquilos después de la polimerización.

50

Ahora, se explica un ejemplo preferido del polímero acrílico, que se usa preferiblemente en la segunda realización.

Un polímero de este tipo es un polímero acrílico preparado polimerizando una mezcla monomérica que contiene (a) un monómero (met)acrílico que tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono en la molécula y (b) un monómero (met)acrílico que tiene un grupo carboxilo en la molécula. Puede prepararse un polímero de este tipo llevando a cabo la copolimerización mediante un método convencional como es la polimerización en disolución.

55

Como el monómero (a) (met)acrílico, pueden usarse un acrilato de alquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, un acrilato de alcoxilalquilo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el grupo alcoxilo, y similares. En particular, son preferibles acrilatos tales como el acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, y similares.

60

Como el monómero (b) (met)acrílico que tiene un grupo carboxilo, pueden usarse ácido (met)acrílico, ácido fumárico, y similares como en el caso del monómero (B). Entre ellos, es preferible el ácido (met)acrílico.

65

Ejemplos del monómero copolimerizable usado opcionalmente, que se usa además de los monómeros (a) y (b), incluyen acrilonitrilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de metilo, etc.

ES 2 278 814 T3

El contenido total en unidades monoméricas que tienen el grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y en unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo en la molécula del polímero fijador no están limitados, en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención.

- 5 En general, el contenido total de las dos unidades monoméricas es de al menos el 65% en moles, preferiblemente de al menos el 72% en moles, particular y preferiblemente de desde el 83 hasta el 100% en moles.

10 Cuando el contenido total en esas unidades monoméricas es demasiado bajo, puede deteriorarse la compatibilidad del polímero fijador con el polímero cristalino.

15 El contenido en unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo en la molécula del polímero fijador es normalmente de desde el 1 hasta el 25% en moles, preferiblemente de desde el 3 hasta el 22% en moles, particular y preferiblemente de desde el 5 hasta el 20% en moles. Cuando el contenido en unidades monoméricas que tienen el grupo carboxilo es demasiado alto, las propiedades de adherencia a baja temperatura pueden disminuir. Cuando el contenido es demasiado bajo, las propiedades de despegado térmico pueden disminuir.

20 También en la segunda realización, el polímero acrílico es preferible como polímero fijador, ya que el polímero acrílico puede mostrar buenas propiedades de despegado térmico y también buenas propiedades de adherencia a baja temperatura, cuando se combina particularmente con poliuretano de policaprolactona.

25 En la composición adhesiva de la segunda realización, el contenido en polímero fijador es normalmente de desde el 49 hasta el 98% en peso, preferiblemente de desde el 54 hasta el 97% en peso, particular y preferiblemente de desde el 59 hasta el 96% en peso. Cuando el contenido en polímero fijador es demasiado alto, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico. Cuando este contenido es demasiado bajo, pueden que no se mejoren eficazmente las propiedades de adherencia a baja temperatura.

30 Cuando se reticula el polímero fijador, puede mejorarse la limpieza a la retirada (la propiedad del adhesivo de no dejar componente adhesivo en la superficie adherente después del despegado) en adición a la mejora en las propiedades de adherencia a baja temperatura y las propiedades de despegado térmico. El método concreto para reticular el polímero fijador se explicará a continuación.

Reticulación del polímero fijador

35 En la primera y segunda realización, se usa normalmente un componente (agente) de reticulación reactivo con el grupo carboxilo, cuando se reticula el polímero fijador. Alternativamente, puede introducirse un grupo funcional de reticulación adicional tal como un grupo hidroxilo, un grupo epoxídico, etc. en la molécula del polímero fijador. En el caso de un polímero que tiene enlaces etileno en las unidades de repetición como los polímeros acrílicos, puede usarse una reacción de reticulación radial con la radiación de haces de electrones.

40 El componente de reticulación puede ser cualquier compuesto que tenga al menos dos grupos funcionales reticulables reactivos con los grupos funcionales del polímero fijador tales como el grupo carboxilo. Un compuesto de este tipo es normalmente un monómero o un oligómero.

45 El componente de reticulación es preferiblemente un agente de reticulación de bisamida, una resina epoxídica, un agente de reticulación de isocianato, etc. en el que el grupo carboxilo funciona como el grupo funcional reticulable. Además, puede usarse una colofonia que tiene un grupo carboxilo en la molécula (carboxi-colofonia) como componente de reticulación, cuando el grupo funcional reticulable es el grupo epoxídico.

Componentes de reticulación

50 La resina epoxídica reacciona con el grupo carboxilo del polímero fijador y funciona reticulando térmicamente el polímero fijador. Ejemplos de la resina epoxídica incluyen resinas epoxídicas de bisfenol A, resinas epoxídicas de bisfenol F, resinas epoxídicas de cresol - novolaca, resinas epoxídicas de fenol - novolaca, etc.

55 El equivalente epoxídico de la resina epoxídica es normalmente de desde 70 hasta 400, preferiblemente de desde 80 hasta 300.

60 Como agente de reticulación de bisamida, pueden usarse derivados de bisaziridina de ácidos dibásicos tales como la isoftaloil bis(2-metilaziridina). El agente de reticulación de bisamida es particularmente preferible ya que puede reaccionar con el polímero fijador que tiene el grupo carboxilo a una temperatura relativamente baja y consigue fácilmente el grado de reticulación suficiente.

65 Cuando el polímero fijador tiene un grupo epoxídico en la molécula, los componentes de reticulación preferibles son las carboxi-colofonias. Las carboxi-colofonias tienen el grupo carboxilo en la molécula y reaccionan con el polímero fijador. Así, funcionan para reticular térmicamente el polímero fijador. Como carboxi-colofonia, pueden usarse colofonia de goma, colofonia de madera, colofonia de aceite de resina, y sus productos químicamente modificados (por ejemplo, colofonia polimérica, etc.).

ES 2 278 814 T3

Las carboxi-colofonias pueden usarse solas o en una mezcla de dos o más. Las colofonias que sustancialmente no tienen grupo carboxilo pueden usarse juntas en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención.

5 Cuando se usa el componente de reticulación anteriormente descrito, la proporción del componente de reticulación en la composición adhesiva total (peso total) es normalmente de desde el 0,01 hasta el 20% en peso, preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 10% en peso.

10 Puede combinarse un acelerador de la reacción para el componente de reticulación tal como una resina epoxídica en la composición adhesiva. Así, pueden suavizarse las condiciones de reticulación térmica.

Los componentes de reticulación no están limitados a aquellos descritos anteriormente, y puede seleccionarse cualquier otro componente de reticulación de acuerdo a los tipos de grupos funcionales reticulables, las condiciones de reticulación, etc.

15 *Polímero cristalino*

Tal como se describe anteriormente, el polímero cristalino usado de acuerdo con la presente invención normalmente comprende las unidades de polioliol formadas a partir del polioliol cristalino en el esqueleto de la molécula.

20 Aquí, el término "polioliol" quiere decir un polímero o un oligómero, que es sustancialmente no fijador a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) y tiene al menos dos grupos hidroxilo en la molécula.

El término "cristalino" significa una propiedad de un polímero para ser fundido por calentamiento. El punto de fusión del polímero cristalino depende del punto de fusión del polioliol contenido como unidad de repetición. El punto de fusión es normalmente de desde 30 hasta 70°C, preferiblemente de desde 35 hasta 65°C, particular y preferiblemente de desde 40 hasta 60°C.

El peso molecular del polímero cristalino se encuentra en un intervalo en el que se alcanza la fuerza de adhesión. En general, el polímero cristalino tiene un peso molecular promedio en peso de desde 3.000 hasta 200.000, preferiblemente de desde 3.200 hasta 150.000, más preferiblemente de desde 3.500 hasta 130.000. Cuando el peso molecular promedio en peso es demasiado bajo, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico y la limpieza a la retirada. Cuando el peso molecular es demasiado grande, pueden disminuir las propiedades de adhesión a baja temperatura. Desde el punto de vista de la extensión del tiempo de despegado fácil tras el calentamiento, el peso molecular promedio en número es preferiblemente de desde 2.000 hasta 30.000, más preferiblemente de desde 2.500 hasta 28.000.

Poliuretano cristalino

La velocidad de recristalización (o el tiempo para completar la recristalización) del poliuretano cristalino usado en la primera y segunda realizaciones puede controlarse fácilmente, y un poliuretano de este tipo puede mejorar eficazmente las propiedades de despegado térmico fácil y también la limpieza a la retirada.

Tal como se describe anteriormente, las unidades de polioliol del poliuretano se forman a partir del polioliol cristalino. Esto es, el polioliol cristalino se incorpora en la molécula de uretano a través de la reacción del polioliol con un compuesto de isocianato tal como un diisocianato, y así forma las unidades de polioliol cristalino como unidades de repetición. El polioliol cristalino se selecciona preferiblemente de entre polioliol de poliéster cristalino, polioliol de poliéter, polioliol de policarbonato, etc. Un polioliol de poliéster preferido es policaprolactona desde el punto de vista del fácil control de la cristalización (la cristalinidad y la velocidad de cristalización) del poliuretano. Desde el mismo punto de vista, otro polioliol de poliéter preferido es el politetrametilenglicol. Los polioles pueden usarse independientemente o como una mezcla de dos o más de ellos.

En general, el polioliol cristalino como material de partida del poliuretano tiene un peso molecular promedio en peso de desde 1.000 hasta 200.000, preferiblemente de desde 1.500 hasta 50.000, más preferiblemente de desde 3.000 hasta 15.000. Cuando el peso molecular promedio en peso es demasiado bajo, puede que no se aumente suficientemente la cristalinidad, y así pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico. Cuando el peso molecular es demasiado grande, puede ser difícil el control de la velocidad de cristalización, o puede disminuir la compatibilidad con el polímero fijador. Así, pueden deteriorarse las propiedades de despegado térmico fácil y la limpieza a la retirada.

60 El compuesto de isocianato es normalmente un diisocianato que tiene dos grupos isocianato en la molécula. Como el diisocianato, puede usarse al menos uno de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado, diisocianato de tolileno (TDI) y diisocianato de 1,6-hexanodiol (HDDI). También pueden usarse compuestos que tienen una estructura de biuret o una estructura de isocianurato, las cuales se obtienen mediante la reacción de los diisocianatos anteriores.

65 Preferiblemente, se usan diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de 1,6-hexanodiol, diisocianato de isoforona para mejorar la capacidad de despegado térmico.

Para facilitar más el control de la cristalinidad y mejorar eficazmente las propiedades de despegado térmico, el material de partida para la preparación del poliuretano preferiblemente no contiene un alargador de cadena (un diol de cadena corta), y consiste esencialmente en el compuesto de polioli y el diisocianato. Puede usarse un alcohol monohídrico inferior para desactivar los grupos isocianato terminales de las moléculas de poliuretano. En tal caso, los grupos de alcohol monohídrico se introducen en los extremos moleculares del poliuretano, mientras que el esqueleto excepto los grupos terminales consiste esencialmente en unidades poliméricas formadas a partir del compuesto de polioli y el diisocianato.

El poliuretano puede formarse (o polimerizarse) calentando una mezcla líquida mientras se agita, que se ha preparado disolviendo o dispersando los materiales de partida en un disolvente. Como disolvente, puede usarse un compuesto que no tenga hidrógeno activo. Ejemplos de un disolvente de este tipo incluyen cetonas (por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, etc.), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, tolueno, xileno, etc.), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, etc.).

La fracción de mezcla del polioli con respecto al isocianato se representa normalmente por la fracción del número molar (H1) de los grupos OH en el o los compuestos de polioli totales con respecto al número molar (N1) de los grupos NCO en el o los isocianatos totales (H1:N1). Esta fracción (H1:N1) está normalmente en el intervalo entre 1:1 y 1:1,60.

Además, puede usarse un catalizador que se usa convencionalmente en la preparación de poliuretano (por ejemplo, laurato de dibutilestano, etc.).

Cuando el poliuretano se prepara mediante la polimerización en disolución tal como se describe anteriormente, puede usarse la disolución (o dispersión) que contiene el poliuretano así producido como la composición de poliuretano para la producción de la composición adhesiva de la presente invención.

En el caso de una composición adhesiva que comprende el polímero fijador y el poliuretano que tiene las unidades de polioli cristalino en la molécula, es posible suprimir substancialmente la fijación a temperatura ambiente cristalizando las unidades de polioli. Sin embargo, la composición puede mostrar el nivel deseado de fuerza adhesiva presionando la composición adhesiva al adherente a temperatura ambiente o a una temperatura elevada. Cuando se requiere una fuerza adhesiva mayor, la composición debe presionarse en caliente.

Policaprolactona

Tal como se describe anteriormente, la policaprolactona es un ejemplo preferido del polioli cristalino. La policaprolactona puede usarse como el material de partida del poliuretano anterior, a la vez que puede usarse como polímero cristalino en la primera realización.

La policaprolactona usada en la presente invención puede ser (i) una obtenida mediante polimerización de un material inicial que contenga caprolactona, o (ii) una que tenga unidades recurrentes obtenidas mediante polimerización por apertura de anillo de caprolactona.

En el caso de una composición adhesiva que comprenda el polímero fijador y policaprolactona, es posible suprimir substancialmente la fijación a temperatura ambiente cristalizando la policaprolactona. Sin embargo, la composición puede mostrar el nivel deseado de fuerza de adherencia presionando la composición adhesiva al adherente a temperatura ambiente o a una temperatura elevada. Cuando se requiere una fuerza de adherencia mayor, la composición debe presionarse en caliente.

Preparación de la composición adhesiva

La composición adhesiva de la primera y segunda realizaciones de la presente invención puede prepararse mezclando uniformemente los materiales de partida mediante un método de mezclado convencional. Por ejemplo, el polímero fijador, el polímero cristalino, el agente de reticulación, el disolvente, etc. se mezclan con un aparato de mezcla tal como un homomezclador, un mezclador planetario, etc. para disolver o dispersar homogéneamente los materiales y obtener una composición líquida.

El poliuretano cristalino puede prepararse tal como se describe anteriormente. Cuando el poliuretano se prepara mediante polimerización en disolución, la disolución que contiene el poliuretano así sintetizado puede usarse como material de partida.

Una composición líquida de este tipo puede prepararse en forma de un líquido (pintura) que contiene el polímero fijador y el poliuretano mezclando la primera disolución que comprende el polímero fijador disuelto y la segunda disolución que comprende el polímero cristalino disuelto. Entonces, el líquido se seca para formar una capa adhesiva que comprende la composición adhesiva. De esta manera, es posible formar una morfología específica (estructura entrelazada) del polímero cristalino y teniendo el polímero fijador una buena compatibilidad con el polímero cristalino, y así pueden lograrse eficazmente las propiedades anteriormente descritas (no fijación a temperatura ambiente y alta fuerza adhesiva). Cuando se añade el componente de reticulación, la tercera disolución que comprende el componente de reticulación se añade a la pintura anterior.

ES 2 278 814 T3

Producción de la lámina adhesiva

La lámina adhesiva de la presente invención puede producirse aplicando la pintura que contiene la composición adhesiva de la primera y segunda realizaciones de la presente invención sobre un material y secando la composición aplicada para formar la capa adhesiva. Por ejemplo, la pintura de la composición adhesiva se aplica sobre una superficie antiadhesiva de un revestimiento y se seca para formar la capa adhesiva. Entonces, se lamina un sustrato, el cual se suministra de forma separada, sobre la capa adhesiva para finalizar la lámina adhesiva de la presente invención.

Alternativamente, la pintura de la composición adhesiva se aplica en una o ambas superficies del sustrato y se seca para formar la capa adhesiva correspondiente, se lamina el revestimiento sobre la capa adhesiva para finalizar la lámina adhesiva de la presente invención.

Cuando la capa adhesiva se forma mediante la aplicación de la pintura, el secado se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 60 a 180°C. El tiempo de secado es normalmente de desde varias decenas de segundos hasta varios minutos.

El espesor de la capa adhesiva es normalmente de desde 5 hasta 1.000 μm , preferiblemente de desde 10 hasta 500 μm , en particular de desde 15 hasta 100 μm .

El medio de recubrimiento puede ser cualquier medio de recubrimiento tal como una estucadora con cuchilla, máquina de recubrimiento por rodillos, máquina de recubrimiento con masa fundida caliente, máquina de recubrimiento para perfiles laminados, etc.

El revestimiento puede ser de papel o de película plástica. El revestimiento se produce laminando el recubrimiento antiadhesivo (una capa antiadhesiva) tal como un recubrimiento de polietileno, un recubrimiento de silicona, etc. sobre la superficie de la lámina de papel. Cuando se lamina el recubrimiento antiadhesivo de silicona, en general, puede laminarse un recubrimiento interior tal como un recubrimiento de barro, un recubrimiento de polietileno, etc. sobre la lámina de papel, y después puede laminarse el recubrimiento antiadhesivo sobre el recubrimiento interior.

Como sustrato de la lámina adhesiva se puede usar cualquier sustrato usado convencionalmente (soporte), por ejemplo papel, películas metálicas, películas poliméricas, etc.

Ejemplos de polímeros de las películas poliméricas incluyen poliimida, poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos, poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno, etc.), poliuretano, polímeros de poliolefina (incluidos copolímeros de etileno tales como copolímeros de etileno - ácido acrílico, etc.), y así sucesivamente. Puede usarse como sustrato un sustrato de reflexión de luz tal como una lámina retroreflectante. Además, puede usarse como sustrato un laminado de los ejemplos de sustratos anteriores.

El sustrato puede ser uno que permita transmitir la luz visible o los rayos UV a través de sí. Además, el sustrato puede colorearse o decorarse mediante impresión, etc. En este caso, la lámina adhesiva de la presente invención puede usarse como lámina decorativa o como película de marcado.

El espesor del sustrato es normalmente de desde 5 hasta 500 μm , preferiblemente de desde 10 hasta 300 μm .

En general, la capa adhesiva se proporciona de manera fija sobre una de las principales superficies del sustrato. Cuando la lámina adhesiva se usa como cinta adhesiva de doble recubrimiento, las capas adhesivas se proporcionan de manera fija sobre ambas superficies principales del sustrato.

Cuando deba aumentarse la adherencia entre la capa adhesiva y el sustrato, puede aplicarse un imprimador sobre la superficie del sustrato sobre la que se proporciona la capa adhesiva.

La capa adhesiva puede contener uno cualquiera de los aditivos convencionales, en la medida en que no se afecten los efectos de la presente invención. Ejemplos de tales aditivos incluyen modificadores de viscosidad, agentes antiespumantes, agentes igualadores, absorbentes de rayos UV, antioxidantes, pigmentos, partículas inorgánicas (por ejemplo, perlas de vidrio, etc.), fungicidas, partículas finas de polímeros fijadores o polímeros gomosos no fijadores, fijadores, catalizadores para acelerar la reacción de reticulación, etc.

Uso de la lámina adhesiva

La lámina adhesiva de la presente invención puede usarse como lámina adhesiva de despegado fácil térmico (lámina adhesiva que puede despegarse térmicamente).

La capa adhesiva de una lámina adhesiva de este tipo se caracteriza porque:

(1) contiene el polímero cristalino y el polímero fijador,

(2) el polímero fijador es compatible con el polímero cristalino cuando la capa se calienta hasta el punto de fusión del polímero cristalino, y

(3) el polímero fijador se reticula.

Debido a estas características, la presente invención puede proporcionar la lámina adhesiva de despegado térmico fácil,

<1> que puede mejorar las propiedades de despegado térmico fácil que logran el estado de poder despegarse fácilmente mediante calentamiento a una temperatura específica para disminuir la resistencia al despegado a un valor inferior al previo al calentamiento, en una ocasión deseada después de estar adherido a un adherente,

<2> que puede mantener tal estado de poder despegarse fácilmente, y prolongar el tiempo de poder despegarse fácilmente hasta un periodo de tiempo deseado,

<3> que puede mejorar la limpieza a la retirada, esto es, puede despegarse sin transferir el adhesivo al adherente, y

<4> que puede mejorar las propiedades de readherencia, esto es, después del despegado, puede readherirse fácilmente a un adherente presionándola contra el adherente.

En la composición adhesiva usada en la presente invención, ya que el polímero fijador es compatible con el polímero cristalino fundido, retarda ventajosamente la recristalización del polímero cristalino después del calentamiento. Además, la fusión y la recristalización del polímero cristalino en la composición adhesiva son cambios (fenómenos) físicos substancialmente reversibles. Así, la composición puede reestablecer substancialmente el mismo estado al previo al calentamiento, en el momento y después de readherirse posteriormente al calentamiento de la composición. Además, la composición puede despegarse de nuevo después de readherirse.

La lámina adhesiva de despegado térmico fácil de la presente invención puede adherirse solamente presionando a una temperatura ambiente específica (aproximadamente de 5 a 30°C), cuando la capa adhesiva contiene una cantidad relativamente grande del polímero fijador. Además, puede adherirse presionando en caliente, cuando el contenido en polímero fijador es relativamente pequeño, o se adhiere a un adherente al cual la adherencia de un adhesivo es difícil. Además, la composición adhesiva puede readherirse al adherente mientras no se enfríe tras el despegado térmico.

Dado que la fuerza de cohesión se incrementa eficazmente mediante la reticulación, la transferencia del polímero fijador sobre el adherente puede evitarse cuando la composición adhesiva se despegue. En el estado de despegado fácil, el polímero cristalino se mezcla íntimamente con el polímero fijador reticulado. Así, la transferencia de adhesivo de la composición adhesiva entera puede impedirse sin requerir la reticulación del polímero cristalino, lo cual impedirá el procedimiento de fusión - recristalización.

Cuando la lámina adhesiva de acuerdo con la presente invención se usa adhiriéndola a un adherente adecuado, la adherencia se completa presionando la película adhesiva al adherente bajo una presión de 1 a 50 kg/cm² (aproximadamente de 0,1 a 4,9 MPa) después de laminar la película adhesiva sobre el adherente. Mientras se presiona, la fuerza de adherencia inicial puede aumentarse mediante calentamiento o enfriamiento (enfriamiento espontáneo).

Ejemplos de los adherentes que van a usarse incluyen adherentes que tienen las superficies (superficies de adherencia) hechas de (1) metales tales como aluminio, acero inoxidable, cobre, placa de acero cincada, etc., (2) resinas tales como poliimida, resinas acrílicas, poliuretano, resinas de melaminas, resinas epoxídicas, resinas de cloruro de vinilo, etc., y (3) materiales de óxidos inorgánicos tales como cerámicas, etc. También pueden usarse adherentes que tengan superficies recubiertas como superficies de adherencia.

La lámina adhesiva de despegado térmico fácil de la presente invención puede adherirse al adherente después la colocación simplemente presionando o presionando en caliente seguido de enfriamiento. La lámina adhesiva, que puede adherirse por presión, se usa preferiblemente como una lámina adhesiva que tiene un área relativamente grande (en general, al menos 400 cm²) (por ejemplo, láminas decorativas interiores o exteriores), o láminas retroreflectantes de tamaño relativamente grande para señales de carretera. Además, la lámina adhesiva de la presente invención puede usarse como una cinta o película de aplicación o una cinta (o película) de protección temporal para uso en la producción de partes electrónicas, ya que puede adherirse al adherente con la resistencia al despegado deseada y despegarse en cualquier momento mediante calentamiento sin transferencia de adhesivo.

Cuando la superficie adhesiva libre de silicona es necesaria, la lámina adhesiva de la presente invención puede usarse como sigue:

La lámina adhesiva laminada sobre el revestimiento que tiene el recubrimiento de silicona es útil ya que puede despegarse con poca fuerza. Sin embargo, en el caso de la lámina adhesiva usada en la producción de equipamiento electrónico, algunas veces es preferible que la silicona no permanezca sobre la superficie adhesiva de la lámina si quiera en cantidades traza (libre de silicona). En tal caso, se usa una película polimérica sin silicona o una lámina metálica como revestimiento que se combina con la lámina adhesiva de la presente invención. La lámina adhesiva que tiene tal revestimiento se almacena y transporta a temperatura ambiente (aproximadamente de 15 a 30°C). Cuando el revestimiento se despegue en el proceso de producción del equipamiento electrónico, la lámina adhesiva se calienta y se retira del revestimiento, y después se usa para adherir una parte electrónica.

ES 2 278 814 T3

Cuando la lámina adhesiva se despeg térmicamente, se calienta normalmente a una temperatura de 60 a 120°C durante de 30 segundos a 5 minutos. El tiempo de despegado fácil dura al menos 30 segundos, preferiblemente al menos 1 minuto, particular y preferiblemente al menos 5 minutos después del calentamiento para despegar la lámina adhesiva.

La condición de despegado fácil puede mantenerse incluso cuando el adherente y la capa adhesiva se enfrían hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), pero la fuerza de adherencia (resistencia al despegado) aumenta de nuevo después de aproximadamente 15 minutos desde el enfriado para finalizar la readherencia.

Durante el despegado térmico, el adherente y/o la lámina adhesiva pueden calentarse con un aparato de calentamiento tal como una plancha, un secador, una lámpara de IR (IR lejano), etc. Cuando el substrato comprende una lámina metálica, la lámina adhesiva puede calentarse mediante un método de calentamiento por inducción electromagnética. Además, el adherente y/o la lámina adhesiva pueden calentarse con un medio de transferencia de calor tal como un líquido o vapor.

La resistencia al despegado de la lámina adhesiva antes del calentamiento para el despegado es normalmente superior a 12 N/25 mm, preferiblemente de 13 a 40 N/25 mm, cuando se mide mediante el ensayo de despegado de 180 grados a una velocidad de despegado de 300 mm/min. Un intervalo óptimo de la resistencia al despegado en el proceso de despegado térmico puede seleccionarse adecuadamente de acuerdo con la resistencia mecánica del substrato (por ejemplo, módulo elástico, alargamiento al romperse, etc.), condiciones de despegado (por ejemplo, velocidad de despegado), y así sucesivamente. Desde el punto de vista de despegado rápido, la resistencia al despegado es preferiblemente de 12 N/25 mm o inferior, cuando se mide mediante el ensayo de despegado de 180 grados a una velocidad de despegado de 300 mm/min.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará con los siguientes ejemplos, en los que “partes” son todas “partes por peso”.

Ejemplos 1-5

Preparación de polímeros fijadores

Un polímero fijador acrílico utilizado en cada uno de los ejemplos se preparó tal como sigue:

Se disolvieron monómeros acrílicos (monómeros iniciales) mostrados en la columna “Composición” de la tabla 1 en la fracción molar de la tabla 1 en un disolvente para obtener una disolución monomérica. El tipo de disolvente usado en cada uno de los ejemplos se muestra en la columna “Disolvente” de la tabla 1.

Entonces, se añadió azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo (0,15 partes) como iniciador de la disolución monomérica, y se polimerizó la disolución monomérica a 45°C durante 2 horas, y posteriormente a 65°C durante 3 horas en una atmósfera de nitrógeno para obtener una disolución polimérica fijadora.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero fijador usado en cada uno de los ejemplos se midió tal como sigue:

La disolución polimérica fijadora se aplicó sobre un papel antiadhesivo y se secó hasta formar una película del polímero fijador (espesor: aproximadamente 30 μ m). Usando esta película como muestra de prueba, se midió un factor de disipación ($\tan \delta$) con un espectrómetro viscoelástico dinámico (RDA-II fabricado por RHEOMETRIX). El intervalo de temperatura fue desde -60 hasta 200°C, el modo fue un modo de torsión, la frecuencia fue de 1 rad/seg. Entonces, se calculó la temperatura de transición vítrea desde el valor medido del factor de disipación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Preparación del poliuretano cristalino

Algunos ejemplos usaron poliuretano, que se preparó tal como sigue, como polímero cristalino.

Policaprolactona (PLACCEL® 240 fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.; P.M.= 11.000, P.M./M.n. = 1,9 (“M.n.”- peso molecular promedio en número) se usó como polímero cristalino para la preparación de poliuretano.

Se mezclaron policaprolactona y diisocianato de isoforona (IPDI) en una fracción molar de 2:3 y se polimerizaron en tolueno. En el proceso de polimerización, se añadió a la disolución de tolueno dilaurato de dibutilestano (catalizador) en una cantidad de 0,5% en peso basado en el peso de policaprolactona, y la disolución se calentó a 80°C durante 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Después de eso, se añadió un 10% en peso de n-propanol basado en el peso de policaprolactona a la disolución anterior, y se calentó la mezcla a 80°C durante 1 hora para completar la polimerización. Así, se obtuvo la disolución de poliuretano que tiene un contenido sólido del 30%. El poliuretano obtenido mediante la polimerización anterior tuvo un peso molecular promedio en peso (P.M.) de 120.000 y una distribución de peso molecular (P.M./M.n.) de 6,0.

Policaprolactona cristalina

En otros ejemplos, se usó policaprolactona fabricada por Daicel Chemical Industries (PLACCEL® 220 N; P.M.= 3.800, P.M./M.n.=1,4). Usando la disolución de tolueno de policaprolactona (contenido no volátil del +60% en peso), se prepararon disoluciones de composición adhesiva tal como se describe a continuación.

Preparación de disoluciones de composición adhesiva

La disolución del polímero fijador y la disolución del polímero cristalino, que se prepararon en los apartados anteriores, se mezclaron con una fracción en peso especificada de los componentes no volátiles. A la disolución mezclada, se añadieron 0,2 partes en peso de isoftaloilbis(2-metilaziridina) como agente de reticulación para obtener una disolución de la composición adhesiva de los ejemplos 1-5 (denominado en lo sucesivo como “disolución adhesiva”).

Todas las disoluciones adhesivas eran transparentes sin turbidez blanca ni gelificación. Así, puede observarse que el polímero fijador y el polímero cristalino usados en cada uno de los ejemplos eran bien compatibles el uno con el otro.

La fracción en peso del polímero fijador (PF) con respecto al polímero cristalino (PC) era de 80:20 (en los ejemplos 1, 2, 4 y 5) o 70:30 (en el ejemplo 3). Las combinaciones de polímero cristalino y de polímero fijador se muestran en la tabla 2.

Producción de láminas adhesivas

Se aplicó cada disolución adhesiva sobre la superficie antiadhesiva de un revestimiento y se secó a 90°C durante 5 minutos para formar una capa adhesiva de cada composición adhesiva, que tenía un espesor de 30 µm. Sobre la lámina adhesiva, se laminó en seco un sustrato hecho de película de homopolímero de cloruro de vinilo que tiene un espesor de 50 µm para obtener una lámina adhesiva de cada uno de los ejemplos.

El revestimiento usado era un revestimiento de papel que comprende los recubrimientos interiores de polietileno sobre ambas superficies de la lámina de papel, y recubrimientos antiadhesivos de silicona sobre los recubrimientos interiores, y tenía un espesor de 140 µm. El valor Ra de la superficie antiadhesiva fue de 0,7 µm.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon una composición adhesiva y una lámina adhesiva de la misma forma que en el ejemplo 3 excepto que el polímero fijador se preparó usando la composición monomérica de la tabla 1 de tal forma que el contenido en unidades monoméricas que tienen grupos alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (en realidad un grupo butilo) en el polímero fijador era del 57% en moles, y la fracción en peso del polímero fijador (PF) con respecto al polímero cristalino (PC) fue de 80:20.

La T_g del polímero fijador usado en este ejemplo comparativo se midió como en el ejemplo 3. El resultado se muestra en la tabla 1. Puede observarse que la T_g del polímero fijador del ejemplo comparativo 1 fue mayor que cualquiera de los polímeros fijadores de los ejemplos 1-5.

La disolución adhesiva preparada en este ejemplo comparativo era transparente sin turbidez blanca ni gelificación.

Las propiedades de las láminas adhesivas producidas en los ejemplos anteriores se midieron tal como sigue. Los resultados se muestran en la tabla 2.

(1) Propiedades de adherencia a baja temperatura

La lámina adhesiva se adhirió a una plancha recubierta con melamina secada en estufa (disponible en PALTEC) a 5°C de acuerdo con JIS Z 0237 8.2.3 para obtener una muestra. Después de mantener la muestra preparada a 5°C durante 3 horas, la resistencia al despegado de 180 grados se midió con un TENSILON a una velocidad de despegado de 300 mm/min. Esta resistencia al despegado se usó como un valor para evaluar las propiedades de adherencia a baja temperatura. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tal como se muestra en la tabla 2, las láminas adhesivas de los ejemplos 1-5 dieron el valor de evaluación de 10 N/25 mm o superior, que era mayor que aquel del ejemplo comparativo 1. Las láminas adhesivas de los ejemplos 1-4 que usan los polímeros fijadores que no contienen grupos alquilo con más átomos de carbono que el grupo butilo mostraron mejores propiedades a baja temperatura que la lámina adhesiva del ejemplo 5 que usa el polímero fijador que contiene el grupo alquilo con 8 átomos de carbono.

(2) Fuerza de adherencia a 20°C

La lámina adhesiva se adhirió a la misma plancha recubierta de melamina secada en estufa tal como se usó en el apartado (1) a 20°C para obtener una muestra.

ES 2 278 814 T3

Entonces, se midió la resistencia al despegado de 180 de la misma manera que en el apartado (1) usando esta muestra, excepto que esta muestra se mantuvo a 20°C durante 48 horas antes de la medición. Esta resistencia al despegado se usó como valor para evaluar la fuerza de adherencia a 20°C. Los resultados se muestran en la tabla 2.

5 (3) Fuerza de adherencia tras el calentamiento y facilidad de despegado térmico

La lámina adhesiva se adhirió a la misma plancha recubierta de melamina secada en estufa tal como se usó en el apartado (2) para obtener una muestra.

10 Después de mantener la muestra a 20°C durante 48 horas, la muestra se calentó hasta aproximadamente 100°C con un secador industrial y después se enfrió a temperatura ambiente durante 1 minuto. Después de esto, se llevó a cabo el ensayo de despegado de 180 grados de la misma forma que en el apartado (2). Esta resistencia al despegado se usó como valor para evaluar la fuerza de adherencia tras el calentamiento. Los resultados se muestran en la tabla 2.

15 Entonces, se evaluó la facilidad de despegado térmico comparando la fuerza de adherencia tras el calentamiento y la fuerza de adherencia a 20°C. Como resultado de las evaluaciones, puede observarse que las láminas adhesivas de los ejemplos 1-5 y ejemplo comparativo 1 tienen buena facilidad de despegado térmico.

(4) Limpieza a la retirada

20 La superficie de la plancha recubierta de melamina se observó visualmente después de despegar la lámina adhesiva en el anterior ensayo de despegado (3), y se comprobó la presencia de residuo de la composición adhesiva. Como resultado, se encontró que no se observó residuo alguno de las composiciones adhesivas y que las composiciones adhesivas tenían buenas limpiezas de eliminación en los ejemplos 1-5 y ejemplo comparativo 1.

25 De acuerdo con la presente invención, las propiedades de adherencia a baja temperatura de la composición adhesiva pueden mejorarse sin usar componentes que tengan pesos moleculares relativamente bajos como un fijador, un plastificante, etc., que puedan deteriorar la limpieza a la retirada, como puede observarse en los ejemplos anteriores.

30 Por tanto, de acuerdo con la presente invención, es posible producir una composición adhesiva que puede despegarse térmicamente que tenga una limpieza a la retirada y propiedades de adherencia a baja temperatura mejoradas en ausencia del fijador o del plastificante.

TABLA 1

	Composición	Fracción molar	Peso molecular prom. en p. (x10 ⁴)	T _g (°C)	Disolvente
PF1	BA:AA	83:17	63	-17	Tolueno/ acetato de etilo
PF2	BA:AA	93:7	58	-28	Tolueno/ acetato de etilo
PF3	2EHA:BA:MA:AA	23:49:16:12	59	-22	Tolueno/ acetato de etilo
PF4	BA:AN:AA	86:7:7	59	-21	Tolueno/ acetato de etilo
PF5	IOA:AA	78:22	120	-8	Tolueno
PF6	PEA:HPPA:BA:AA	23:10:57:10	56	-6	Acetato de etilo/ metiletilcetona

Los significados de las abreviaturas en la tabla 1 son:

BA: acrilato de butilo; 2EHA: acrilato de 2-etilhexilo

MA: acrilato de metilo; AA: ácido acrílico; AN: acilonitrilo

IOA: acrilato de isooctilo; PEA: acrilato de fenoxietilo

HPPA: acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo

ES 2 278 814 T3

TABLA 2

Ej. nº	PF	PC	Fuerza de adherencia a 5°C (N/25 mm)	Fuerza de adherencia a 20°C (N/25 mm)	Fuerza de adherencia tras calentamiento (N/25 mm)	Limpieza a la retirada
1	PF1	Poliuretano	19	17	13	visto bueno
2	PF2	Poliuretano	19	13	8	visto bueno
3	PF3	Policaprolactona	26	20	5	visto bueno
4	PF4	Poliuretano	17	13	7	visto bueno
5	PF5	Poliuretano	10	21	12	visto bueno
C.1	PF6	Policaprolactona	3	14	7	visto bueno

Ejemplos 6-10

En los ejemplos 6 y 7, se prepararon una composición adhesiva y una lámina adhesiva de la misma forma que en el ejemplo 4 excepto que el peso molecular del poliuretano cristalino se cambió como sigue:

Ejemplo 6

Peso molecular promedio en peso (P.M.) = 35.000

Distribución del peso molecular (P.M./M.n.) = 2,3

Ejemplo 7

Peso molecular promedio en peso (P.M.) = 60.000

Distribución del peso molecular (P.M./M.n.) = 2,4

En los ejemplos 8 y 9, se prepararon una composición adhesiva y una lámina adhesiva de la misma forma que en el ejemplo 6 excepto que la fracción en peso del polímero fijador (PF) con respecto al poliuretano cristalino (PC) se cambió como sigue:

Ejemplo 8

PF/PC = 90:10

Ejemplo 9

PF/PC = 95:5

En el ejemplo 10, se prepararon una composición adhesiva y una lámina adhesiva de la misma forma que en el ejemplo 7 excepto que la fracción en peso entre el polímero fijador (PF) y el poliuretano cristalino (PC) se cambió como sigue:

Ejemplo 10

PF/PC = 90:10

Todas las disoluciones adhesivas preparadas en los ejemplos 6 al 10 eran transparentes sin turbidez blanca ni gelificación.

ES 2 278 814 T3

Cada lámina adhesiva de los ejemplos anteriores se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 4. Los resultados se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Ej. nº	PF	PC	Fuerza de adherencia a 5°C (N/25 mm)	Fuerza de adherencia a 20°C (N/25 mm)	Fuerza de adherencia tras calentamiento (N/25mm)	Limpieza a la retirada
6	PF4	Poliuretano	18	16	7	visto bueno
7	PF4	Poliuretano	18	15	7	visto bueno
8	PF4	Poliuretano	18	15	6	visto bueno
9	PF4	Poliuretano	17	13	9	visto bueno
10	PF4	Poliuretano	18	16	7	visto bueno

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una composición adhesiva de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto que se preparó una mezcla monomérica usada en la preparación del polímero fijador mezclando un 83% en moles de acrilato de 2-metilbutilo (que tiene 5 átomos de carbono en el grupo alquilo) y un 17% en moles de ácido acrílico, y el polímero fijador se preparó polimerizando esta mezcla monomérica. El polímero fijador tenía un peso molecular promedio en peso de 370.000 y una T_g de -5°C.

La disolución adhesiva de este ejemplo comparativo tenía turbidez blanca, y por tanto, parecía que el polímero fijador y el poliuretano cristalino se compatibilizaron mal.

Además, se usó una lámina adhesiva, que se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó la composición adhesiva anterior de este ejemplo comparativo, que tenía propiedades de despegado térmico fácil relativamente bajas, y la limpieza a la retirada se clasificó como "NG" (del inglés "No Good" = No buena).

Ejemplo 11

Se preparó una composición adhesiva en este ejemplo de la misma forma que en el ejemplo 5 excepto que el peso molecular promedio en peso del polímero fijador se cambió a 560.000. Después, se preparó una lámina adhesiva de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto que se usó la composición adhesiva anterior de este ejemplo, y se evaluó la facilidad de despegado térmico de acuerdo con el procedimiento del apartado (3) descrito anteriormente.

Con la lámina adhesiva de este ejemplo, el despegado fue fácil hasta aproximadamente 30 segundos justo después de calentar la muestra y enfriarla hasta temperatura ambiente. Sin embargo, unos minutos después de enfriarla hasta temperatura ambiente, la fuerza de adherencia tras calentar era la misma o mayor que la fuerza de adherencia a 20°C. Así, se evaluó que la composición adhesiva tenía menor facilidad de despegado térmico que la del ejemplo 5, aunque su facilidad de despegado térmico era prácticamente aceptable.

En este ejemplo, el peso molecular promedio en peso del polímero fijador fue menor que aquel del polímero usado en el ejemplo 5 (P.M. = 1.200.000). Así, la compatibilidad del polímero fijador con el polímero cristalino (poliuretano) pareció ser relativamente baja.

Ejemplo 12

Se preparó un polímero fijador de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que la mezcla monomérica para la preparación del polímero fijador se preparó mezclando un 26% en moles de acrilato de 2-etilhexilo, un 38% en moles de acrilato de butilo y un 22% en moles de acrilato de metilo, y se preparó una composición adhesiva de este ejemplo de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó el polímero fijador de arriba. El peso molecular promedio en peso del polímero fijador fue de 460.000.

Después, se preparó una lámina adhesiva de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó la composición adhesiva anterior de este ejemplo, y se evaluó la facilidad de despegado térmico de acuerdo con el procedimiento del apartado (3) descrito anteriormente.

ES 2 278 814 T3

Con la lámina adhesiva de este ejemplo, el despegado fue fácil hasta aproximadamente 30 segundos justo después de calentar la muestra y después enfriarla hasta temperatura ambiente. Sin embargo, unos minutos después de enfriarla hasta temperatura ambiente, la fuerza de adherencia tras calentar fue la misma o mayor que la fuerza de adherencia a 20°C. Así, se evaluó que la composición adhesiva tenía una facilidad de despegado térmico menor que la del ejemplo 3, aunque su facilidad de despegado térmico era prácticamente aceptable.

En este ejemplo, el contenido en unidades monoméricas que tienen grupos butilo en el polímero fijador era inferior que el del ejemplo 3 (un 49% en moles). Así, la compatibilidad del polímero fijador con el polímero cristalino (policaprolactona) pareció ser relativamente baja.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un polímero fijador de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se preparó la mezcla monomérica para la preparación del polímero fijador mezclando un 51% en moles de acrilato isooctilo, un 35% en moles de acrilato de metilo y un 14% en moles de ácido acrílico, y se preparó una composición adhesiva de este ejemplo comparativo de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó el polímero fijador preparado anteriormente. El peso molecular promedio en peso del polímero fijador fue de 360.000.

Después, se preparó una lámina adhesiva de la misma manera que en el ejemplo 3 excepto que se usó la composición adhesiva de este ejemplo, y se evaluó la facilidad de despegado térmico de acuerdo con el procedimiento (3) descrito anteriormente.

Como resultado, la fuerza de adherencia excedió la fuerza de adherencia a 20°C 10 segundos después de enfriarla hasta temperatura ambiente seguido de un calentamiento hasta aproximadamente 100°C. Así, no se mostró ninguna facilidad de despegado. Por consiguiente, se evaluó que la composición de este ejemplo comparativo tuvo una facilidad de despegado térmico insuficiente. Esto puede ser porque el polímero fijador tenga baja compatibilidad con el polímero cristalino (policaprolactona).

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición adhesiva que comprende un polímero cristalino y un polímero fijador compatible con dicho polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polímero cristalino, **caracterizada** porque:

dicho polímero cristalino comprende unidades de poliol formadas a partir de un poliol cristalino como unidades de repetición en la molécula,

10 dicho polímero fijador tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y un grupo carboxilo en la molécula,

un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador, y

15 dicho grupo alquilo incluye un grupo butilo;

20 en la que se excluye una composición adhesiva que comprende (I) un polímero fijador compuesto por acrilato de 2-etilhexilo: acrilato de n-butilo : acrilato de metilo: ácido acrílico en una relación de 3,8:49,7:10:6,5, (II) una policaprolactona que tiene un peso molecular promedio en peso PM de 3.800 y un punto de fusión de 50°C, y (III) isoftaloil-bis(2-metilaziridina), en la que la fracción en peso de productos no volátiles de los componentes (I):(II):(III) es de 70:30:0,2.

25 2. La composición adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas unidades de poliol incluyen un esqueleto de alquilenos con de 4 a 6 átomos de carbono.

3. Una composición adhesiva que comprende un polímero cristalino y un polímero fijador compatible con dicho polímero cristalino a una temperatura superior al punto de fusión de dicho polímero cristalino, **caracterizada** porque:

30 dicho polímero cristalino es poliuretano que comprende unidades de poliol formadas a partir de un poliol cristalino como unidades de repetición en la molécula,

dicho polímero fijador tiene un grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono y un grupo carboxilo en la molécula,

35 un contenido en unidades monoméricas que tienen dicho grupo alquilo con de 4 a 8 átomos de carbono (unidades de repetición derivadas de un monómero inicial que tiene dicho grupo alquilo) es del 60 al 99% en moles de las unidades monoméricas totales de dicho polímero fijador, y

dicho polímero fijador tiene un peso molecular promedio en peso de 500.000 a 2.000.000.

40 4. La lámina adhesiva de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dichas unidades de poliol incluyen un esqueleto de alquilenos con de 4 a 6 átomos de carbono.

45 5. Una lámina adhesiva que comprende un sustrato y una capa adhesiva dispuesta sobre al menos una de las superficies principales de dicho sustrato, en la que dicha capa adhesiva comprende la composición adhesiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

50

55

60

65