



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 994**

51 Int. Cl.:

B05D 1/26 (2006.01)

B05D 3/06 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04716549 .3**

86 Fecha de presentación : **03.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1610910**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54

Título: **Método para preparar masas autoadhesivas estructuradas y su empleo.**

30

Prioridad: **31.03.2003 DE 103 14 764**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73

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

72

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

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 306 994 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para preparar masas autoadhesivas estructuradas y su empleo.

5 La presente invención se refiere a un método para elaborar masas autoadhesivas estructuradas, concretamente masas autoadhesivas acrílicas, a su uso para fabricar cintas autoadhesivas, así como a cintas autoadhesivas que comprenden una masa autoadhesiva de este tipo.

10 Las masas autoadhesivas acrílicas tienen un gran número de aplicaciones. Estas cintas autoadhesivas se usan en automóviles, barcos, aviones, en la construcción de casas, en el sector eléctrico, y también para unir piezas mecánicas.

15 Estas masas autoadhesivas acrílicas poseen propiedades muy diferentes según la aplicación. Las uniones permanentes suelen requerir fuerzas de adherencia elevadas y además la masa autoadhesiva debe poseer una gran consistencia interna (cohesión). En cambio otras uniones son temporales, es decir, requieren usualmente menores fuerzas de adherencia. Un sector particularmente interesante es el de las masas autoadhesivas con propiedades anisótropas. En este caso las masas autoadhesivas desarrollan unas fuerzas de adherencia significativamente mayores o menores en una determinada dirección, lo cual puede ser muy útil, ya que permite establecer unas fuerzas de adherencia muy elevadas en una dirección de carga y por tanto obtener una unión muy estable, mientras que en otra dirección es fácilmente despegable.

20 Los métodos de estructuración son conocidos desde hace mucho tiempo a través de la litografía. P.ej. en las patentes US 5,910,392; US 5,861,231; US 4,968,581; US 4,883,740; US 4,810,613 y US 4,491,628 se describen tales métodos, pero son difíciles de incorporar a un proceso de fabricación de cintas autoadhesivas.

25 En las patentes DE 100 08 844.9 y DE 100 08 840.6 se describen procesos para estructurar masas autoadhesivas acrílicas, pero con ellos no pueden obtenerse propiedades anisótropas.

30 En las patentes WO 02/02709 A y EP 0 670 356 A se revelan métodos para preparar masas autoadhesivas anisótropas, los cuales consisten en extruir masas autoadhesivas mediante una boquilla, formando una capa, y reticularlas seguidamente por radiación electrónica. La patente DE 100 08 844 A revela unas masas autoadhesivas acrílicas reticuladas, que presentan una estructura en capas y propiedades adherentes anisótropas. Sin embargo no se describe ninguna estructuración superficial.

35 La patente WO 01/53422 A describe artículos autoadhesivos con una superficie estructurada. La fuerza de adherencia de los artículos depende de la dirección.

Por tanto el objeto de la presente invención es indicar un método para elaborar masas autoadhesivas estructuradas que tengan propiedades adherentes anisótropas. También hay que indicar aplicaciones de este tipo de masa autoadhesiva, así como cintas autoadhesivas que lleven esta masa autoadhesiva.

40 Este objetivo se resuelve siguiendo lo reseñado en las reivindicaciones 1 y 9. En las reivindicaciones 2 hasta 8 se exponen las características adecuadas de las formas de ejecución de presente invención.

45 Según la presente invención, se prevé un método para elaborar masas autoadhesivas estructuradas, que consiste en aplicar la masa autoadhesiva en estado fundido a través de una boquilla - mediante la cual se estructura - y reticularla seguidamente con radiación actínica, generando estructuras de forma redonda, oval, angular, rectangular, cuadrada, triangular o dentada en la superficie de la masa autoadhesiva.

La masa autoadhesiva es preferentemente una masa autoadhesiva acrílica.

50 La fig. 1 muestra varias secciones de boquilla, desde a hasta l, que pueden emplearse ventajosamente en el método de la presente invención.

55 El método de la presente invención comprende oportunamente (a) la aplicación a través de una boquilla estructurada de una masa autoadhesiva, preferentemente acrílica, en estado fundido sobre un material soporte o sobre agua y (b) el fraguado mediante reticulación por radiación actínica de la masa autoadhesiva estructurada y extendida de este modo sobre el material soporte o sobre agua.

60 Según la presente invención este proceso se realiza en una instalación dotada de una boquilla que lleva un elemento estructural a la salida de la misma para traspasar la estructura a la masa autoadhesiva, y de una unidad de reticulación constituida preferiblemente por lámparas UV y/o por aceleradores de electrones.

65 En una forma de ejecución preferida, las boquillas de aplicación del producto fundido presentan las estructuras de salida esquematizadas en la fig. 1. Esta conformación en la boquilla o a la salida de la boquilla genera la estructura en la masa autoadhesiva. Las estructuras se forman siguiendo la imagen de los salientes que se encuentran en la boquilla. La conformación tiene lugar en dirección longitudinal, es decir paralela a la dirección del flujo. También se pueden generar las estructuras anteriormente descritas. De este modo pueden generarse estructuras redondas, ovales, angulares, rectangulares, cuadradas, triangulares, puntiagudas, con dientes de sierra o con cantos vivos. La masa autoadhesiva puede estar estructurada por la parte superior, por la parte inferior o incluso por ambas partes.

ES 2 306 994 T3

Las estructuras generadas también pueden diferir de los patrones arriba descritos, es decir, p.ej., en cuanto a forma y tamaño, pero el proceso de recubrimiento siempre genera una orientación en dirección longitudinal.

Para el recubrimiento se emplean preferiblemente masas autoadhesivas acrílicas. Los polímeros tienen preferentemente la siguiente composición:

Ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico o los ácidos libres, según la fórmula siguiente



donde $\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y R_2 es una cadena alquílica de 1-30 átomos de C o H, en una proporción de al menos un 50% en peso de la composición.

Los monómeros para la polimerización se escogen de modo que los polímeros resultantes se puedan usar como masas autoadhesivas a temperatura ambiente o a temperaturas superiores, sobre todo, de modo que los polímeros resultantes tengan propiedades adherentes según el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual de tecnología de los adhesivos sensibles a la presión] de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

Según lo antedicho, a fin de que los polímeros alcancen una temperatura preferida de transición vítrea $T_G < 10^\circ\text{C}$, los monómeros y su composición cuantitativa se escogen muy preferente y ventajosamente de manera que la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) dé como resultado el valor de T_G deseado para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

en la cual n representa el número correlativo de los monómeros empleados, W_n la fracción másica de cada monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$ la temperatura de transición vítrea en $^\circ\text{K}$ correspondiente al homopolímero de cada monómero n .

En una forma de ejecución muy preferente se usan monómeros acrílicos o metacrílicos, incluyendo ésteres acrílicos y metacrílicos con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, preferiblemente de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos concretos, sin pretender limitarse a esta enumeración, cabe mencionar acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de *n*-butilo, acrilato de *n*-pentilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de *n*-heptilo, acrilato de *n*-octilo, metacrilato de *n*-octilo, acrilato de *n*-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados, p.ej. acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y metacrilato de isooctilo.

Otras clases de compuestos preferentemente utilizables son acrilatos o metacrilatos monofuncionales de cicloalquil-alcoholes puenteados de 6 átomos de C como mínimo. Los ciclo-alquilalcoholes también pueden estar sustituidos, p.ej. con alquilo C_{1-6} , halógeno o ciano. Son ejemplos concretos metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

En una forma de ejecución se usan monómeros que llevan al menos un grupo polar, como carboxilo, ácido sulfónico y fosfónico, hidroxilo, lactama y lactona, amida *N*-sustituida, amina *N*-sustituida, carbamato, epoxi, tiol, éter, alcoxi, ciano o similar.

Monómeros moderadamente básicos son p.ej. amidas *N,N*-dialquil-sustituidas, como p.ej. *N,N*-dimetilacrilamida, *N,N*-dimetilmetilmetacrilamida; *N*-terc-butilacrilamida, *N*-vinil-pirrolidona, *N*-vinil-lactama, dimetilaminoetilmetacrilato, dimetilaminoetilacrilato, dietilaminoetilmetacrilato, dietilaminoetilacrilato, *N*-metilolmetacrilamida, *N*-(butoximetil)-metacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida y *N*-isopropilacrilamida, pero esta relación no es exhaustiva.

Otros ejemplos preferidos son acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, ácido vinilacético, acrilato de tetrahidrofurfurilo, ácido β -acrilolioxipropiónico, ácido tricloroacético, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico y ácido dimetilacrílico, aunque esta relación no es excluyente.

Además, en otra forma de ejecución se usan fotoiniciadores con un doble enlace copolimerizable. Como fotoiniciadores son adecuados los del tipo Norrish I y II. Como ejemplos cabe citar el acrilato de benzofina y una benzofenona acrilada de la firma UCB (Ebecryl P 36®), aunque esta enumeración no es completa. En principio se pueden copolimerizar todos los fotoiniciadores conocidos del especialista, que son capaces de reticular el polímero mediante un mecanismo radicalario bajo radiación UV.

En otra forma de ejecución muy preferente se usan como monómeros ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos vinílicos con ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Aquí también cabe mencionar algunos ejemplos no excluyentes: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

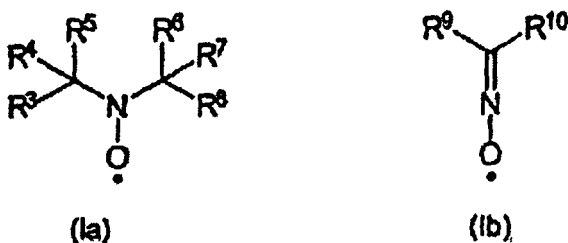
En otra forma de ejecución preferida, a dichos comonómeros se añaden monómeros que poseen una elevada temperatura estadística de transición vítrea. Como componentes son apropiados compuestos vinílicos aromáticos, como p.ej. estireno, cuyos núcleos aromáticos son preferentemente de C_4 hasta C_{18} y además pueden llevar heteroátomos. Son ejemplos especialmente preferidos: 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, ácido 4-vinilbenzoico, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de t-butil-fenilo, metacrilato de t-butil-fenilo, acrilato y metacrilato de 4-bifenilo, acrilato y metacrilato de 2-naftilo, así como mezclas de estos monómeros, aunque esta relación no es exhaustiva.

Para preparar las masas autoadhesivas de poli(met)-acrilato se efectúan ventajosamente polimerizaciones radicalarias convencionales. En las polimerizaciones de propagación radicalaria se usan con preferencia sistemas iniciadores que llevan adicionalmente otros iniciadores radicalarios para la polimerización, sobre todo de tipo azoico o peróxido, que se descomponen térmicamente formando radicales. En principio son idóneos todos los iniciadores usuales de acrilatos conocidos del especialista. La producción de radicales centrados en C está descrita en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de química orgánica) vol. E 19a, p. 60-147. Estos métodos se usan preferentemente de manera análoga.

Son ejemplos de fuentes radicalarias los peróxidos, los hidroperóxidos y los compuestos azoicos. Algunos ejemplos no excluyentes, típicos de iniciadores radicalarios, dignos de mención son peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-t-butilo, azodiisobutironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de t-butilo, benzopinacol. En una forma de ejecución muy preferente, como iniciador radicalario se utiliza 1,1'-azo-bis-(ciclohexanoílnitrilo) (Vazo 88® de la firma DuPont) o azodiisobutironitrilo (AIBN).

Pero, para preparar los poliacrilatos, también pueden usarse en principio todas las polimerizaciones de propagación controlada o viva, incluyendo las combinaciones de diferentes procesos de polimerización controlada. En este caso hay que citar p.ej., además de la polimerización aniónica, la polimerización ATRP, la polimerización controlada por nitróxido/TEMPO o con mayor preferencia el proceso RAFT, sin pretender ser exhaustivos.

Para estabilizar los radicales se usan de manera ventajosa nitróxidos del tipo (Ia) o (Ib):



donde $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ se seleccionan independientemente entre sí y 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 o aromáticos;
- iii) ésteres $-COOR^{11}$, alcóxidos $-OR^{12}$ y/o fosfonatos $-PO(OR^{13})_2$,

donde R^{11}, R^{12} o R^{13} representan radicales del grupo ii).

Los compuestos (Ia) o (Ib) también pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo.

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-hidroxilimino-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL;
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil (TEMPO), 4-benzofloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-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-metil propil nitróxido;
- N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitróxido;
- 5 • N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido;
- N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido;
- 10 • N-(1-fenil-2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metil etil nitróxido;
- di-t-butilnitróxido;
- difenilnitróxido;
- 15 • t-butil-t-amil nitróxido.

Del estado técnico se puede elegir una serie de métodos de polimerización alternativos, por los cuales también pueden prepararse las masas autoadhesivas:

20 La patente US 4,581,429 A revela un método de polimerización radicalaria controlada, en el cual se emplea como iniciador un compuesto de la fórmula $R^*R''N-O-Y$, donde Y es una especie radicalaria libre, capaz de polimerizar monómeros insaturados. Pero en general las reacciones tienen bajo rendimiento. Resulta especialmente problemática la polimerización de acrilatos, que solo alcanza rendimientos y masas molares muy reducidas. La patente WO 98/13392 A1 describe unos compuestos alcoxiámnicos de cadena abierta que tienen un patrón simétrico de sustitución. La patente EP 735 052 A1 revela un método para preparar elastómeros termoplásticos con distribuciones de peso molecular estrechas. La patente WO 96/24620 A1 describe un método de polimerización en el que se utilizan compuestos radicalarios muy especiales, como p.ej. nitróxidos fosforados basados en imidazolina. La patente WO 98/44008 A1 revela nitróxidos especiales a base de morfolin, piperazinonas y piperazindionas. La patente DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores de polimerizaciones radicalarias controladas. Hay buenos desarrollos de las alcoxiaminas o de los correspondientes nitróxidos libres que mejoran la eficiencia en la obtención de poliacrilatos (Hawker, Contribución a la asamblea general de la American Chemical Society, primavera de 1997; Hussemann, Contribución al simposio World-Polymer de la IUPAC, de 1998, Gold Coast).

35 Otro método de polimerización controlada que se puede usar ventajosamente para sintetizar los copolímeros en bloque es la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ARTP), 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 ARTP también están descritas en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

45 Los pesos moleculares medios M_n de las masas autoadhesivas resultantes de la polimerización se escogen muy preferentemente de modo que estén comprendidos en un margen de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol; para su uso como adhesivos termofusibles se preparan especialmente masas autoadhesivas con pesos moleculares medios M_n entre 100.000 y 500.000 g/mol. El peso molecular promedio se determina por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) o por espectrometría de masas asistida con matriz y desorción/ionización por láser (MALDI-MS).

50 La polimerización se puede llevar a cabo en masa, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos con agua. Se procura que las cantidades de disolvente empleadas sean lo más bajas posible. Son disolventes orgánicos apropiados los alcanos puros (p.ej. hexano, heptano, octano, isooctano), los hidrocarburos aromáticos (p.ej. benceno, tolueno, xileno), los ésteres (p.ej. acetato de etilo, acetato de propilo, de butilo o hexilo), los hidrocarburos halogenados (p.ej. clorobenceno), los alcoholes (p.ej. metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y los éteres (p.ej. dietiléter, dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización en medio acuoso pueden realizarse con un codisolvente hidrófilo o miscible con agua, a fin de garantizar que la mezcla reactiva constituya una fase homogénea durante la conversión del monómero. Los codisolventes útiles para la presente invención se escogen ventajosamente del siguiente grupo, formado por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres, sulfuros orgánicos, sulfóxidos, sulfonas, derivados alcohólicos, derivados de hidroxiéteres, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

65 El tiempo de polimerización es de 4 a 72 horas, en función del rendimiento y de la temperatura. Cuanto más alta se pueda escoger la temperatura de la reacción, es decir cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla reaccionante, menor será el tiempo de reacción.

Para iniciar la polimerización es esencial el aporte de calor, a fin de que los iniciadores se descompongan térmicamente. Para ello, la polimerización se puede iniciar calentando entre 50 y 160°C, según el tipo de iniciador.

Otro método ventajoso de preparar las masas autoadhesivas de poliacrilato es la polimerización aniónica. Entonces, como medio de reacción se emplean preferentemente disolventes inertes, p.ej. hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o también hidrocarburos aromáticos.

Para la reticulación por UV se emplean preferentemente fotoiniciadores de UV, que pueden ser del tipo Norrish-I o Norrish-II. A continuación se citan algunos grupos de foto-iniciadores: radicales de benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoylperóxido, metiltiofenil-morfolin-cetona, aminocetona, azobenzoina, tioxantona, hexarilbis-imidazol, triazina o fluorenona, y a su vez cada uno de estos radicales puede ir sustituido además con uno o más átomos de halógeno y/o uno o más grupos alcoxi y/o uno o más grupos amino o hidroxilo. En "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications, de J.-P. Fouassier, editorial Hanser, Munich, Viena, Nueva York 1995" figura un resumen representativo. Como complemento se puede consultar "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, volumen 5, A. Carroy, C. Decker, J.P. Dowling, P. Pappas, B. Monroe, ed. por P.K.T. Oldring, publicado por SITA Technology, Londres, Inglaterra 1994".

Para la reticulación con radiación actínica, la masa autoadhesiva se mezcla opcionalmente con un reticulante. Conforme al método, como sustancias reticulantes por radiación se prefieren p.ej. acrilatos bi- o multifuncionales, uretan-acrilatos bi- o multifuncionales, o metacrilatos bi- o multifuncionales. Como ejemplos sencillos cabe citar diacrilato de 1,6-hexanodiol, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano o diacrilato de 1,2-etilenglicol, aunque también se pueden usar todos los demás compuestos conocidos del especialista, capaces de reticular poliacrilatos mediante radiación.

Para modificar las propiedades técnicas de adhesión de los poli(met)acrilatos preparados como masas autoadhesivas, los polímeros se mezclan opcionalmente con una resina, a fin de optimizarlos. Como resinas taquificantes se pueden emplear sin excepciones todas las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. Como ejemplos pueden citarse las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales; las resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas; las resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como las resinas de hidrocarburo C5, C9 y otras. Puede emplearse cualquier combinación de estas y otras resinas, para ajustar a medida las propiedades de la masa adhesiva resultante. En general se pueden utilizar todas las resinas compatibles (solubles) con el respectivo poliacrilato, mereciendo especial mención todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquil-aromáticas, las resinas de hidrocarburo a base de monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales y las resinas naturales. Hay que hacer especial referencia a la descripción del estado técnico en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", de Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

Según otra forma de ejecución ventajosa a la masa autoadhesiva se le dosifica uno o más plastificantes, como p.ej. poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes hidrosolubles o resinas blandas.

Asimismo las masas autoadhesivas acrílicas pueden estar mezcladas con uno o más aditivos, como p.ej. antioxidantes, agentes protectores contra la luz y el ozono, ácidos grasos, resinas, agentes nucleantes, agentes hinchantes, coadyuvantes de mezcla y/o acelerantes. También estar mezcladas con una o más cargas, como p.ej. fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, (micro)esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, sílice, silicatos y creta, siendo igualmente posible la adición de isocianatos no bloqueados.

Para el método descrito resulta especialmente ventajosa la aplicación del poliacrilato en estado fundido.

Con este fin los poli(met)acrilatos descritos anteriormente se concentran formando un adhesivo termofusible. Este proceso tiene lugar preferentemente en una extrusora de concentración, donde el disolvente se separa a presión reducida. Para ello pueden emplearse por ejemplo extrusoras monohusillo o de doble husillo, que destilan ventajosamente el disolvente en etapas de vacío distintas o iguales y disponen de alimentación precalentada. Después del proceso de concentración el contenido de disolvente es preferiblemente $\leq 2\%$ en peso, con especial preferencia $\leq 0,5\%$ en peso.

Para generar las estructuras el recubrimiento se lleva a cabo mediante una boquilla especialmente conformada, según lo anteriormente descrito. La estructuración puede efectuarse en el canal de la boquilla, o bien a la salida de la misma, por medio de una trama/rejilla/rasqueta, etc.

Para conseguir la estructuración superficial de la masa autoadhesiva, ésta debe reticularse enseguida. La reticulación tiene lugar sobre un cilindro provisto de un medio de contacto o sobre un material soporte idóneo. En caso de reticular sobre un cilindro, según una forma de ejecución preferida se utiliza un rodillo refrigerado. El medio de contacto se puede aplicar al dorso de la masa autoadhesiva o sobre el rodillo refrigerado, pero también sin hacer ningún tipo de contacto, por ejemplo mediante pulverización. De la solicitud de patente DE 100 14 563 se puede adoptar un método de reticulación muy preferido.

Como rodillo refrigerado suele usarse un cilindro metálico conectado a tierra, que en caso de reticulación electrónica absorbe los electrones incidentes y la radiación X producida. Debe estar equipado con un sistema de refrigeración eficaz, para disipar cantidades de calor considerables. Para evitar la corrosión suele revestirse con una capa protectora, elegida de modo que se humecte bien con el medio de contacto. En general la superficie es conductora, aunque también puede ser ventajoso recubrirlo con una o varias capas de material aislante o semiconductor. Además la refrigeración

ES 2 306 994 T3

tiene que ser muy marcada, para estabilizar la espuma autoadhesiva. Por tanto, en una forma de ejecución preferida se enfría a temperaturas por debajo de 25°C y, en una forma de ejecución muy preferida, por debajo de 5°C.

- 5 Como medio de contacto se puede usar un material capaz de establecer contacto entre la masa autoadhesiva y la superficie del cilindro, sobre todo un material que rellene los huecos entre la masa autoadhesiva estructurada y la superficie del cilindro.

- 10 Para ello son apropiados los materiales fluidos disponibles en un amplio intervalo de viscosidades. Como medio de contacto también se pueden usar materiales blandos, "adaptables". En una forma de ejecución preferida pueden utilizarse materiales blandos y elásticos, como por ejemplo goma blanda, PVC flexible, otros plásticos blandos y materiales similares. Si están firmemente unidos con el cilindro refrigerado, deben tener suficiente resistencia a la radiación y suficiente conductividad térmica y eléctrica. Según la presente invención conviene especialmente no dejar el medio de contacto sobre el cilindro, sino aplicarlo antes del proceso de irradiación y eliminarlo después de dicho proceso. En otra forma de ejecución favorable el medio de contacto es una capa renovable por encima del cilindro. El recambio del medio de contacto puede tener lugar durante el proceso de irradiación (recambio continuo) o entre cada proceso de irradiación (recambio discontinuo). Con el recambio continuo se evita que la irradiación dañe mucho el medio de contacto hasta perder su función.

- 20 En la presente invención se ha demostrado que resulta muy ventajoso utilizar como medio de contacto un líquido que, dado el caso, puede contener aditivos para otras funciones, entre las cuales figura el incremento de la humectación y la conductividad eléctrica, así como la captación de radicales y otras especies reactivas creadas por la radiación absorbida.

- 25 Como líquido de contacto puede emplearse ventajosamente agua, ya que satisface las exigencias de la presente invención. En otra variante, al medio de contacto se le incorporan sustancias que son al menos parcialmente solubles en él. Al agua como medio de contacto se le pueden añadir, por ejemplo, alquil-alcoholes como etanol, propanol, butanol, hexanol, sin pretender limitar la elección de los alcoholes a estos ejemplos. También son muy ventajosos, sobre todo, los alcoholes de cadena larga, poliglicoles, cetonas, aminas, carboxilatos, sulfonatos y similares.

- 30 La tensión superficial también se puede reducir incorporando pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos al medio de contacto. En el caso más simple, como medio de contacto se pueden emplear detergentes comerciales o soluciones de jabón, preferiblemente a una concentración de algunos g/l en agua. Son particularmente apropiados aquellos tensioactivos especiales que también pueden usarse a baja concentración. Como ejemplos cabe mencionar los tensioactivos de sulfonio (p.ej. sal de β -di(hidroxi)alquil-sulfonio) y también las sales amónicas de ácidos nonilfenilsulfónicos etoxilados. Aquí hay que hacer especial referencia al estado técnico descrito bajo "tensioactivos" en la enciclopedia Ullmann de química industrial, sexta edición, 2000, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

- 40 Como medios de contacto, dichos líquidos también pueden utilizarse sin adición de agua, bien sea solos o combinados entre sí. Para mejorar las propiedades del medio de contacto (por ejemplo, para aumentar la resistencia al cizallamiento, reducir la transferencia de tensioactivos o análogos sobre la superficie del revestimiento y por tanto mejorar las posibilidades de limpieza del producto final), al medio de contacto y/o a los aditivos empleados también pueden añadirse ventajosamente sales, geles y aditivos similares para aumentar la viscosidad.

- 45 Cuando el medio de contacto es un líquido, un procedimiento excelente puede consistir en emplear un segundo cilindro - preferiblemente con una superficie humectable o absorbente - que gira en un baño de medio de contacto, con el cual se moja o impregna y, al rozar el cilindro refrigerado, deposita o extiende una película de este medio de contacto sobre el rodillo.

- 50 En una forma de ejecución preferida de la presente invención la masa autoadhesiva estructurada se reticula sobre el medio de contacto, lo cual puede efectuarse por radiación electrónica y/o UV.

- 55 Dispositivos típicos de irradiación que se pueden usar para la reticulación electrónica en el proceso de la presente invención son los sistemas de cátodo lineal, los sistemas de barrido o de cátodo segmentado, siempre que se trate de aceleradores de electrones. En Skelhorne "Electron Beam Processing" en el vol. 1 de "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints" publ. Sita Technology, Londres 1991, se halla una descripción detallada del estado técnico y de los parámetros de proceso más importantes.

- 60 Los voltajes de aceleración están comprendidos en el intervalo entre 40 kV y 500 kV, preferiblemente entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación utilizadas oscilan entre 5 y 150 kGy, sobre todo entre 20 y 100 kGy.

Con el método basado en el uso de un cilindro refrigerado, las dosis de radiación necesarias para la reticulación se pueden escoger significativamente más altas en comparación con los métodos de reticulación convencionales.

- 65 También es objeto de la presente invención la reticulación UV mediante radiación ultravioleta breve en un intervalo de longitud de onda de 200 hasta 450 nm, sobre todo con el empleo de lámparas de mercurio de alta o baja presión de 80 hasta 240 W/cm de potencia. No obstante, para la reticulación UV también se puede usar radiación monocromática en forma de láser. Para evitar sobrecalentamientos puede ser conveniente sombrear parcialmente la trayectoria de los

rayos UV. Además pueden usarse sistemas reflectores especiales que actúan como lámparas de luz fría, a fin de evitar sobrecalentamientos.

Tras la reticulación las masas autoadhesivas estructuradas se aplican sobre un material soporte o se laminan con otra masa autoadhesiva.

La conducción de los materiales soporte se realiza ventajosamente bajo una cierta presión. De este modo se asegura, por una parte, la exclusión de burbujas de aire y, por otra parte, la limitación de la cantidad de líquido de contacto a la cuantía necesaria. La presión puede alcanzarse ajustando la cinta a una tensión adecuada o apretándola con un rodillo. En este caso la superficie del rodillo de apriete debe tener un efecto separador suficiente, para que la capa autoadhesiva existente sobre la superficie del soporte no quede pegada al rodillo. Otras posibilidades serían el apriete con chorro de aire o almohadillas neumáticas o mediante fuerzas electrostáticas.

Además de dicho método de revestimiento sobre un cilindro recubierto con un medio de contacto y de la reticulación sobre este cilindro, seguido de la transferencia al material soporte, la masa autoadhesiva estructurada también se puede aplicar directamente sobre un material soporte y reticularla ahí.

Como materiales soporte de la masa autoadhesiva estructurada - para usarlos por ejemplo como cintas autoadhesivas - se emplean materiales normales y habituales para el especialista, como láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), velos, espumas, telas y tejidos laminares, así como papeles separadores (papeles pergamino, HDPE, LDPE). Esta relación no es exhaustiva.

Para el método de la presente invención es muy favorable que el intervalo de tiempo entre la estructuración dentro de la boquilla, o a la salida de la misma, y la reticulación sea especialmente breve. En una forma de ejecución preferida la reticulación tiene lugar en menos de 5 segundos después de la estructuración y por tanto en un proceso continuo.

Para el método de la presente invención también puede ser ventajoso enfriar directamente la masa autoadhesiva acrílica que sale caliente y estructurada, siendo mejor hacerlo con aire o con el cilindro refrigerado antes descrito, dotado de medio de contacto, o mediante un cilindro refrigerado que en una forma de ejecución preferida también lleva un medio de contacto con el cual se enfría el material soporte del compuesto autoadhesivo.

Con el método de la presente invención también pueden prepararse masas autoadhesivas estructuradas y orientadas. A tal fin, en una forma de ejecución preferida se aplican masas autoadhesivas con un peso molecular medio elevado a través de una boquilla. Gracias a la forma geométrica de la boquilla y al estiramiento, hasta llegar a un espesor de capa menor, se puede obtener una orientación de la masa autoadhesiva estructurada, con especial preferencia en la dirección de máquina, que se fija mediante el enfriamiento directo y la reticulación inmediata con radiación electrónica o con luz UV. Estas masas autoadhesivas estructuradas presentan un comportamiento anisótropo reforzado, que también afecta p.ej. a las características de tracción-dilatación de la masa autoadhesiva.

Asimismo se reivindica el uso como cinta adhesiva de la masa autoadhesiva estructurada y preparada según la presente invención.

Sobre todo es ventajoso el uso de las masas o espumas autoadhesivas, elaboradas del modo descrito, para una cinta adhesiva, pudiendo la masa autoadhesiva estar aplicada sobre una o ambas caras de un soporte.

Las cintas autoadhesivas estructuradas pueden presentar muchas ventajas. La estructuración disminuye la superficie de unión y por tanto dichas cintas autoadhesivas se pueden recolocar muy bien. Además estas cintas autoadhesivas se despegan fácilmente tirando hacia arriba, por lo cual otra aplicación son las uniones despegables (pegados temporales con cintas autoadhesivas).

Además pueden aprovecharse las propiedades anisótropas, p.ej. al retirar cintas autoadhesivas de un sustrato, ya que la adherencia de la cinta autoadhesiva en dirección longitudinal es distinta de la que tiene en dirección transversal. Por lo tanto para el proceso de arrancado puede ser ventajoso despegar la cinta autoadhesiva siguiendo la dirección de la menor fuerza de adherencia, con lo cual el usuario necesita menos fuerza para esta operación. Si hay fuerzas de cizallamiento o cargas de la cinta autoadhesiva en una determinada dirección, ésta puede elegirse a su vez de modo que la cinta autoadhesiva posea mayor fuerza de adherencia en la dirección de la carga.

La presente invención se ilustra seguidamente con mayor detalle mediante ejemplos.

Ejemplos

Preparación de la masa autoadhesiva acrílica 1

Un reactor convencional de 200 l para polimerizaciones radicalarias se llenó con 2400 g de ácido acrílico, 3200 g de N-terc-butilacrilamida, 4000 g de acrilato de metilo, 30,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 30 kg de acetona/isopropanol (97:3). Después de 45 minutos de barrido con gas nitrógeno y en agitación el reactor se calentó hasta 58°C y se añadieron 20 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (AIBN). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se realizó constantemente a dicha temperatura externa. Al cabo de 1 h de reacción se añadieron de nuevo 20 g de AIBN.

ES 2 306 994 T3

La reacción se interrumpió después de 48 h de tiempo de reacción y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación la masa autoadhesiva se liberó de disolvente, calentando y haciendo vacío. El contenido residual de disolvente fue < 0,5%.

5 Preparación de la masa autoadhesiva acrílica 2

Un reactor convencional de 200 l para polimerizaciones radicalarias se llenó con 3600 g de ácido acrílico, 36,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 30 kg de acetona/isopropanol (97:3). Después de 45 minutos de barrido con gas nitrógeno y en agitación el reactor se calentó hasta 58°C y se añadieron 20 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (AIBN). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se realizó constantemente a dicha temperatura externa. Al cabo de 1 h de reacción se añadieron de nuevo 20 g de AIBN. La reacción se interrumpió después de 48 h de tiempo de reacción y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación la masa autoadhesiva se liberó de disolvente, calentando y haciendo vacío. El contenido residual de disolvente fue < 0,5%.

15 Recubrimiento

Los adhesivos termofusibles ("hotmelts") acrílicos se transportaron con una extrusora monohusillo (L/D: 27) y se aplicaron a través de una boquilla con una rendija de 300 µm, construida como en la fig. 1 (b). Por lo tanto la masa autoadhesiva tomó la estructura del labio de salida superior. Se grabó una estructura de 100 µm a lo ancho de 30 cm. La boquilla tenía 60 púas en esta distancia; por consiguiente la base de cada púa ocupaba 0,5 cm.

El adhesivo termofusible estructurado de esta forma se laminó directamente sobre una lámina de PET de 23 µm, previamente tratada con descarga corona. La cantidad media de masa aplicada fue de 50 g/m². Durante el recubrimiento, la lámina de PET se condujo sobre un cilindro refrigerado, cuya temperatura era de unos 4°C. A continuación se reticuló directamente el compuesto mediante radiación electrónica, siguiendo el proceso en línea.

Radiación electrónica

La radiación electrónica se llevó a cabo con un aparato de la firma Electron Crosslinking AB, Halmstad, Suecia. La masa autoadhesiva por reticular se condujo sobre un cilindro refrigerado bajo la ventana Lenard del acelerador. En la zona de irradiación se eliminó el oxígeno del aire barriendo con nitrógeno. La velocidad de la cinta fue de 10 m/min. Se reticuló con una dosis de 50 kGy a un voltaje de 180 kV.

Adherencia

La prueba de la resistencia al despegado (fuerza de adherencia) se realizó según la norma PSTC-1. Una tira de 2 cm de anchura de esta muestra se pega sobre una placa de acero, pasando por encima un rodillo de 2 kg, tres veces en ambos sentidos. La placa se fija y la tira autoadhesiva se arranca por su extremo libre en una máquina de ensayos de tracción, bajo un ángulo de despegado de 180°, con una velocidad de 300 mm/min. Para comprobar las propiedades anisótropas, las tiras de cinta autoadhesiva se recortaron en dirección longitudinal y transversal. Los resultados están resumidos en la tabla 1.

TABLA 1

	FA longitudinal [N/cm]	FA transversal [N/cm]
Ejemplo 1	2,1	3,2
Ejemplo 2	1,9	2,8
FA = fuerza de adherencia en Newton/cm longitudinal = dirección de máquina/dirección del recubrimiento transversal = perpendicular a la dirección de máquina/dirección del recubrimiento		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar masas autoadhesivas estructuradas, aplicando la masa autoadhesiva en estado fundido a través de una boquilla y reticulándola seguidamente con radiación actínica, **caracterizado** porque en la superficie de la masa autoadhesiva se crean estructuras redondas, ovales, angulares, rectangulares, cuadradas, triangulares o con dientes de sierra.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las estructuraciones se efectúan en la dirección del recubrimiento.
3. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque tras la estructuración se reticula con radiación electrónica.
- 15 4. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque tras la estructuración se reticula con radiación UV.
5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se reticula sobre un material soporte.
- 20 6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva estructurada se enfría sobre un cilindro giratorio.
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado** porque sobre el cilindro giratorio se aplica un medio de contacto, que se elimina, al menos parcialmente, tras la reticulación con radiación actínica.
- 25 8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como masa autoadhesiva se usa una masa autoadhesiva acrílica.
9. Empleo de una masa autoadhesiva estructurada, preparada según una las reivindicaciones precedentes, para elaborar cintas autoadhesivas.
- 30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1



a



b



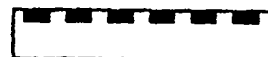
c



d



e



f



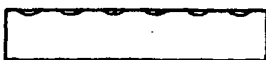
g



h



i



j



k



l