



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 019**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05107704 .8**

86 Fecha de presentación : **23.08.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1634909**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Masa autoadhesiva con mecanismo de reticulación dual.**

30 Prioridad: **09.09.2004 DE 10 2004 044 085**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

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

72 Inventor/es: **Husemann, Marc;**
Zöllner, Stephan;
Hansen, Sven y
Brandes, Kay

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 306 019 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

Masa autoadhesiva con mecanismo de reticulación dual.

La presente invención se refiere a un método para elaborar cintas autoadhesivas, que consiste en aplicar en estado fundido un adhesivo acrílico termofusible sobre un soporte y a continuación reticularlo.

Motivada por el progreso tecnológico, en el sector de las masas autoadhesivas hay una demanda continua de nuevos desarrollos. Los procesos de termofusión (procesos hotmelt) con tecnología de revestimiento libre de disolventes tienen una importancia creciente en la industria de producción de masas autoadhesivas, pues las exigencias medioambientales son cada vez mayores y los precios de los disolventes no cesan de aumentar. Por tanto los disolventes deberían eliminarse en la mayor medida posible de los procesos de fabricación de cintas autoadhesivas. Con la introducción de la tecnología hotmelt, las masas adhesivas deben satisfacer requisitos cada vez más altos. Sobre todo se investiga muy intensamente en la mejora de las masas autoadhesivas acrílicas. Para las aplicaciones industriales de gran calidad se prefieren los poliácridatos, porque son transparentes y resistentes a la intemperie. Pero además de estas ventajas, las masas autoadhesivas acrílicas tienen que cumplir grandes exigencias en cuanto a resistencia al cizallamiento y adherencia. Este conjunto de requisitos se alcanza con poliácridatos de alto peso molecular, gran polaridad y eficiente reticulación posterior. Sin embargo, el inconveniente de estas masas autoadhesivas tan resistentes al cizallamiento y tan polares es que no son apropiadas para el proceso de extrusión hotmelt, ya que las altas temperaturas de trabajo necesarias para tener mayor fluidez y la fricción en el interior de la extrusora degradan el peso molecular del polímero. Este deterioro rebaja claramente el nivel técnico del adhesivo. La adherencia y la pegajosidad (tack) son generalmente bajas, porque - debido a los componentes polares de las masas adhesivas - la temperatura de transición vítrea es bastante elevada. Sobre todo disminuyen claramente las resistencias al cizallamiento de las masas autoadhesivas acrílicas aplicadas por termofusión, en comparación con las masas autoadhesivas originalmente aplicadas con disolvente. Por tanto hoy en día se investigan diversos aspectos para disminuir la viscosidad del producto fundido y facilitar así la aplicación de estas masas autoadhesivas por extrusión.

Un aspecto muy importante es el ajuste idóneo de la distribución del peso molecular, para mejorar la aplicabilidad. Las distribuciones bimodales del peso molecular facilitan la aplicabilidad, porque los componentes de bajo peso molecular rebajan la viscosidad del producto fundido y los componentes de elevado peso molecular incrementan la resistencia al cizallamiento. Las distribuciones bimodales del peso molecular se consiguen casi siempre mediante mezclas adecuadas.

En las patentes US 4,619,979 y US 4,843,134 se describe un método para polimerizar acrilatos sin disolventes. En este caso se prepararon polímeros de gran calidad en un reactor de polimerización determinado. Estos polímeros tienen en general una menor viscosidad del producto fundido en comparación con polímeros análogos de tipo lineal.

Otra desventaja de los actuales adhesivos termofusibles acrílicos es su limitado mecanismo de reticulación, porque en general - comparados con sistemas existentes en disolvente - no pueden reticularse térmicamente, si no, ya se gelificarían durante el proceso de aplicación, antes del revestimiento.

La presente invención tiene por objeto evitar las desventajas actuales del estado técnico y disponer de un sistema de reticulación para un producto conformado de poliácridato, en concreto para adhesivos acrílicos, que permita aplicarlos en estado fundido y, mediante un mecanismo de reticulación eficiente, obtener una masa autoadhesiva de gran resistencia al cizallamiento.

Este objetivo se logra de manera sorprendente e imprevisible para el especialista mediante un método como el reseñado en la reivindicación principal, es decir, con poliácridatos especialmente modificados, aplicables y conformables en estado fundido, sobre todo para recubrimientos, que tras el proceso de conformación, sobre todo tras el proceso de recubrimiento, se reticulan primero térmicamente y a continuación por UV.

Las reivindicaciones secundarias se refieren a formas de ejecución preferidas del método de la presente invención.

La presente invención se refiere por tanto a un método para preparar productos conformables a base de poliácridatos, polimerizando un poliácridato según uno de los procedimientos consabidos, caracterizado porque el poliácridato lleva copolimerizados monómeros con grupos térmicamente reticulables y comonómeros unidos a fotoiniciadores, porque al poliácridato se le añaden reticulantes térmicos capaces de reaccionar químicamente con los grupos reticulables del poliácridato, porque se efectúa un proceso de mezcla en una extrusora de doble husillo y/o en una extrusora de discos planetarios, y porque el poliácridato se reticula térmicamente en una primera etapa y por irradiación con luz UV en una segunda etapa.

En especial, tras la polimerización, el poliácridato se aplica sobre un soporte permanente o temporal y las etapas de reticulación se realizan después del recubrimiento, concretamente sobre el soporte.

Masas autoadhesivas utilizables conforme a la presente invención

En el marco de la presente invención, como masas autoadhesivas se prefieren las de (met)acrilato, es decir, masas autoadhesivas a base de poliácridato y/o de polimetacrilato, es decir, con una proporción esencial o predominante de poli-acrilatos y/o de polimetacrilatos y/o de derivados de dichos compuestos.

En la presente invención, como comonómeros adicionales para la elaboración de las masas autoadhesivas se usan monómeros con grupos térmicamente reticulables y también monómeros con fotoiniciadores incorporados por polimerización.

Los monómeros se escogen preferiblemente de manera que los polímeros resultantes se puedan utilizar como masas autoadhesivas a temperatura ambiente o a temperaturas superiores, sobre todo, de manera que los polímeros resultantes tengan propiedades autoadherentes según el Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology [Manual de tecnología de adhesivos sensibles a la presión] de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York, 1989, páginas 444-514).

Los polímeros pueden obtenerse preferentemente mediante polimerización de una mezcla de monómeros que lleve una proporción elevada o predominante de ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, y/o de los ácidos libres, con la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$, donde $\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y R_2 es una cadena alquilo de 1-20 átomos de C o H.

El peso molecular ponderal medio M_w de los poliacrilatos empleados es preferentemente $M_w < 500.000$ g/mol, sobre todo $M_w < 350.000$ g/mol.

Según una forma de ejecución muy preferente se emplean monómeros acrílicos o metacrílicos formados por ésteres de ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo de 1 hasta 14 átomos, sobre todo 1 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos específicos, sin pretender limitarse a esta relación, 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, como p.ej. acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo.

Otros tipos de compuestos utilizables son los acrilatos y metacrilatos monofuncionales de cicloalcoholes puenteados, formados por al menos 6 átomos de C. Los cicloalcoholes también pueden estar sustituidos, p.ej. con grupos alquilo C1-6, átomos de halógeno o grupos ciano. Como ejemplos específicos cabe mencionar metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetil-adamantilo.

Otros monómeros adecuados son p.ej. amidas N,N-dialquil sustituidas, como p.ej. N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetil-metacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinil-lactama; metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)-metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, aunque esta relación no es excluyente.

También forman parte de las masas autoadhesivas de (met)-acrilato empleadas en el marco de la presente invención los comonómeros con grupos reticulantes, como p.ej. radicales de carboxilo, ácido sulfónico y fosfónico, radicales hidroxilo, lactama y lactona, amido N-sustituido, amino N-sustituido, radicales de carbamato, epoxi, tiol, alcoxi, ciano, éter o análogos.

Los monómeros preferidos en este caso 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 4-hidroxibutilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, ácido vinilacético, ácido β -acriloloxipropiónico, ácido tricloroacético, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico y ácido acrílico, aunque esta relación no es excluyente.

Otros componentes de las masas autoadhesivas de (met)-acrilato descritas en el marco de la presente invención son los comonómeros unidos a fotoiniciadores. Como fotoiniciadores son adecuados los de tipo Norrish-I Norrish-II. Ejemplos de dichos fotoiniciadores son el acrilato de benzoína y una benzofenona acrilada de la firma UCB (Ebecryl P 36®). Pueden copolimerizarse en principio todos los fotoiniciadores conocidos del especialista, capaces de reticular el polímero por radiación UV mediante un mecanismo radicalario. En Fouassier: Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications, editorial Hanser, Munich 1995, se encuentra un resumen sobre fotoiniciadores funcionalizables con un doble enlace, que se pueden utilizar. Como complemento cabe citar Carroy y otros, en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (editor), 1994, SITA, Londres.

Para la reticulación con luz UV las masas autoadhesivas de poliacrilato se pueden mezclar además con fotoiniciadores absorbentes de UV. Como fotoiniciadores son muy apropiados los éteres de la benzoína, p.ej. benzoínmetiléter y benzoín-isopropiléter; acetofenonas sustituidas, p.ej. 2,2-dietoxi-acetofenona (que vende Ciba Geigy® como Irgacure 651®), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona; α -cetoles sustituidos, p.ej. 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona; cloruros de sulfonilo aromáticos, p.ej. cloruro de 2-naftil-sulfonilo, y oximas fotoactivas, p.ej. 1-fenil-1,2-propano-dion-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

Los fotoiniciadores arriba citados y otros fotoiniciadores utilizables, más otros del tipo Norrish I o II, pueden llevar los siguientes restos: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoilfosfinóxido, metiltiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoina, tioxantona, hexaril-bis-imidazol, triazina o fluorenona, y a su vez cada uno de estos restos puede ir sustituido con uno o más átomos de

halógeno y/o uno o más grupos alquiloxi y/o uno o más grupos amino o hidroxilo. En Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", editorial Hanser, Munich 1995, figura un resumen representativo. Como complemento cabe consultar Carroy y otros, en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (editor), 1994, SITA, Londres.

Para incrementar la eficiencia de la reticulación posterior por UV también pueden añadirse acrilatos multifuncionales al poli-acrilato. En la presente invención, como sustancias reticulantes bajo radiación se prefieren los acrilatos bi-, tri- o tetrafuncionales o bien los uretanacrilatos bi- o multifuncionales. No obstante aquí pueden emplearse todos los demás compuestos bi- o multifuncionales conocidos del especialista que son capaces de reticular radioquímicamente poli-acrilatos

Para su posterior desarrollo, a las masas autoadhesivas se les pueden agregar resinas. Como resinas taquificantes se pueden emplear sin excepción 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 sales; las resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas; las resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como las resinas de hidrocarburo C5, C9 y otras. Puede usarse cualquier combinación de estas y otras resinas, para ajustar a medida las propiedades de la masa autoadhesiva resultante. En principio se pueden emplear todas las resinas compatibles (solubles) con los respectivos poli(met)acrilatos, mereciendo especial mención todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, las resinas de hidrocarburo a base de monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales y las resinas naturales. Sobre todo se prefieren las resinas taquificantes que tienen una alta transmisión UV en el intervalo de longitud de onda relevante para la irradiación. Con el uso del acrilato de benzoína copolimerizado, como fotoiniciador, han resultado especialmente favorables los ésteres de colofonia hidrogenados como el Foral 85 y el Foral 110 (ambos de la firma Eastman Chemical). Para ello se remite expresamente al estado técnico descrito en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", de Donatas Satas (van Nostrand, 1989, páginas 609-631 y 515-549).

También se pueden agregar opcionalmente plastificantes, otras cargas (p.ej. fibras, óxido de cinc, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, sílice, silicatos), agentes nucleadores, agentes hinchantes, coadyuvantes de mezcla y/o antioxidantes, p.ej. primarios y secundarios o en forma de productos fotoprotectores, en concentraciones que permitan una reticulación posterior por UV.

Otro objeto de la presente invención es el mecanismo de reticulación tras el recubrimiento por termofusión. En una primera etapa, la masa autoadhesiva se reticula térmicamente. Para ello, la masa adhesiva se mezcla con reticulantes apropiados. En este caso se utilizan reticulantes que reaccionan químicamente con los comonómeros funcionales de la masa autoadhesiva de (met)acrilato. Como reticulantes son idóneos los isocianatos bi- o multifuncionales (igualmente en forma bloqueada), los epóxidos bi- o multifuncionales, los hidróxidos bi- o multifuncionales o las aminas o amidas bi- o multifuncionales. Un criterio importante es el tiempo entre la dosificación del sistema reticulante y la aplicación ópticamente uniforme sobre un soporte, que se conoce como tiempo de aplicación. El tiempo de aplicación depende en gran medida de la temperatura del proceso, del tipo y cantidad de reticulante, así como de la funcionalización de la masa acrílica con, por ejemplo, grupos carboxilo y/o hidroxilo, y designa el tiempo disponible para poder efectuar el recubrimiento con la masa adhesiva mezclada con reticulante, de modo que se obtenga una película con buena calidad óptica (sin geles ni partículas). El tiempo de aplicación muestra una dependencia especialmente fuerte del peso molecular ponderal medio, por lo cual, según la presente invención, se usan con preferencia poli-acrilatos de Mw < 500.000.

La adición e incorporación del sistema reactivo de reticulación térmica a la matriz de poli-acrilato sin disolvente por reticular se realiza, preferentemente, en mezcladores de funcionamiento continuo. De acuerdo con la presente invención estos aparatos están concebidos para garantizar que, con poco tiempo de permanencia de la masa tras la dosificación del sistema reticulante, se obtenga una buena mezcla con un bajo aporte de energía de fricción. Los mezcladores son extrusoras de doble husillo y/o de discos planetarios. Resulta particularmente ventajoso que los husillos de la extrusora se puedan calentar y/o refrigerar.

Los reticulantes se añaden en una o varias zonas de los aparatos, preferiblemente en zonas despresurizadas. Asimismo es conveniente que las sustancias reticulantes térmicamente reactivas se agreguen finamente divididas al poli-acrilato, por ejemplo en forma de gotitas de aerosol, o bien diluidas en un diluyente apropiado, tal como un plastificante compatible con el polímero. Una vez homogenizado el reticulante térmico, la masa se conduce a una unidad de recubrimiento y se transfiere a un soporte, preferiblemente por medio de una boquilla o una máquina aplicadora de 2 cilindros. El tiempo entre la dosificación del sistema reticulante al mezclador y la extensión sobre un soporte se designa como tiempo de aplicación. Dentro de este intervalo de tiempo la masa autoadhesiva reticulante puede aplicarse formando una película de buena calidad óptica libre de geles. Entonces la reticulación térmica tiene lugar principalmente después del recubrimiento de la cinta y puede acelerarse mediante aporte de calor. Para ello se usan radiadores IR montados a continuación, aunque ello no es necesario en caso de sistemas reticulantes especialmente reactivos. Así por ejemplo, los poli-acrilatos que incluyen grupos hidroxilo primarios como grupos reticulantes también reaccionan a temperatura ambiente con isocianatos alifáticos y aromáticos. Se prefiere especialmente el uso de isocianatos trimerizados.

Otro objeto de la presente invención es la reticulación posterior con radiación actínica. Entonces, la capa aplicada y térmicamente prerreticulada se reticula adicionalmente por radiación UV. De esta manera se obtienen masas autoadhesivas con una resistencia al cizallamiento especialmente elevada y largo tiempo de aplicación (tiempo exento de gelificación).

Método de preparación de las masas autoadhesivas

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 posean propiedades adherentes según el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989, páginas 444-514).

Según lo antedicho, a fin de que los polímeros alcancen una temperatura preferida de transición vítrea $T_G < 25^\circ\text{C}$, 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.

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

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 .

La polimerización de la masa autoadhesiva tiene lugar mediante métodos ya conocidos. Para preparar las masas autoadhesivas de poli(met)acrilato se llevan a cabo oportunamente 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 apropiados todos los iniciadores usuales de acrilatos conocidos del especialista. La obtención 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 e hidroperóxidos y los compuestos azoicos. Algunos ejemplos típicos, no excluyentes, 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-(ciclohexanoilnitrilo) (Vazo 88® de la firma DuPont) o azodiisobutironitrilo (AIBN).

Los pesos moleculares ponderales medios M_w de las masas autoadhesivas resultantes de la polimerización radicalaria se escogen muy preferentemente de modo que estén comprendidos en un margen de $M_w < 500.000 \text{ g/mol}$. Puede ser necesario efectuar la polimerización en presencia de reguladores como tioles, compuestos halogenados y sobre todo alcoholes (isopropanol), a fin de ajustar el peso molecular ponderal medio M_w deseado. El peso molecular medio se determina mediante cromatografía de exclusión de tamaños (GPC) o por espectrometría de masas asistida mediante matriz, con desorción/ionización por láser (MALDI-MS).

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 miscible con agua, a fin de garantizar que la mezcla reaccionante esté en 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-alquil-pirrolidonas, 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.

El tiempo de polimerización es de 2 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.

Para obtenerlas también puede ser ventajoso polimerizar las masas autoadhesivas acrílicas en masa. Para ello resulta especialmente adecuada la técnica de la prepólimerización.

La polimerización se inicia con luz UV, pero llegando solo hasta un grado de conversión de aproximadamente 10-30%. A continuación este jarabe polimérico se puede incluir p.ej. en hojas (en el caso más simple en cubitos de hielo) y luego se puede polimerizar en agua hasta un rendimiento elevado. Estas perlas pueden servir después como adhesivo

termofusible de acrilato, usando preferiblemente para el proceso de fusión materiales laminares compatibles con el poliacrilato.

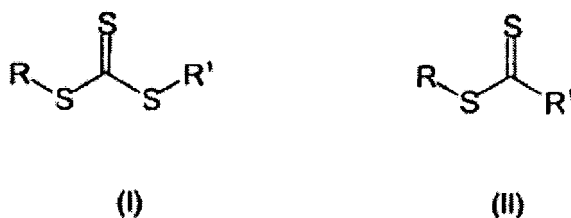
Otro método de preparación ventajoso de las masas autoadhesivas de poli(met)acrilato es la polimerización aniónica. En este caso, como medio de reacción se usan preferiblemente disolventes inertes, p.ej. hidrocarburos alifáticos y ciclo-alifáticos, o también hidrocarburos aromáticos.

En tal caso el polímero vivo se representa generalmente por la estructura $P_L(A)-Me$, donde Me es un metal del grupo I, como p.ej. litio, sodio o potasio, y $P_L(A)$ un bloque polimérico de monómero A en crecimiento. La masa molar del polímero producido se controla mediante la relación entre las concentraciones de iniciador y de monómero. Como iniciadores de la polimerización son apropiados p.ej. n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio u octil-litio, aunque esta enumeración no pretende ser exhaustiva. Para la polimerización de acrilatos también se conocen iniciadores basados en complejos de samario (Macromolecules, 1995, 28, 7886), que se pueden emplear aquí.

Además también se pueden utilizar iniciadores difuncionales, como por ejemplo 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-ditiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-ditioisobutano. Asimismo pueden usarse coiniciadores. Como coiniciadores son adecuados, entre otros, los halogenuros de litio, los alcóxidos de metales alcalinos o los compuestos de alquil-aluminio. En una versión muy preferida los ligandos y coiniciadores se eligen de tal modo que los monómeros acrílicos - como p.ej. el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo - puedan polimerizarse directamente sin necesidad de generarlos en el polímero mediante una transesterificación con el alcohol correspondiente.

Para el método según la presente invención también son especialmente adecuados los poliacrilatos que tienen una distribución estrecha del peso molecular (polidispersión < 4). Con un peso molecular relativamente bajo estas masas resultan especialmente estables al cizallamiento tras la reticulación. Como un poliacrilato de distribución estrecha, comparado con otro de distribución normal, requiere un peso molecular más bajo para el mismo nivel de cohesión, disminuye la viscosidad y las temperaturas de proceso. Por tanto, un poliacrilato de distribución estrecha permite un tiempo de aplicación especialmente largo.

Para elaborar masas autoadhesivas de poliacrilato con una distribución de peso molecular estrecha también son apropiados los métodos de polimerización radicalaria controlada. Entonces para la polimerización se emplea preferentemente un reactivo de control de la fórmula general:



donde R y R', distintos o iguales entre sí, representan

- radicales alquilo C_1 hasta C_{18} , radicales alquenilo C_3 hasta C_{18} , radicales alquinilo C_3 hasta C_{18} , ramificados y lineales;
- radicales alcoxi C_1 hasta C_{18} ;
- radicales alquilo C_1 hasta C_{18} , radicales alquenilo C_3 hasta C_{18} , radicales alquinilo C_3 hasta C_{18} , sustituidos con al menos un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno o un grupo sililéter;
- radicales heteroalquilo C_2-C_{18} con al menos un átomo de O y/o un grupo NR^* en la cadena carbonada, pudiendo R^* ser cualquier radical (sobre todo orgánico);
- radicales alquilo C_1-C_{18} , radicales alquenilo C_3-C_{18} , radicales alquinilo C_3-C_{18} , sustituidos con al menos un grupo éster, amino, carbonato, ciano, isociano y/o epoxi y/o con azufre;
- radicales cicloalquilo C_3-C_{12} ;
- radicales arilo C_6-C_{18} o bencilo;
- hidrógeno.

Los reactivos de control del tipo (I) se limitan preferentemente a los siguientes compuestos:

Como átomos de halógeno se prefieren F, Cl, Br o I, con especial preferencia Cl y Br. Como radicales alquilo, alquenilo y alquinilo en los diversos sustituyentes son muy apropiados tanto los de cadena lineal como los de

Ejemplos de radicales alquilo de 1 hasta 18 átomos de carbono son: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, nonilo, decilo, undecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

Ejemplos de radicales alquenilo de 3 hasta 18 átomos de carbono son: propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, isododecenilo y oleilo.

Ejemplos de radicales alquinilo de 3 hasta 18 átomos de carbono son: propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, n-2-octinilo y n-2-dodecinilo.

Ejemplos de radicales alquilo sustituidos con hidroxilo son: hidroxipropilo, hidroxibutilo o hidroxihexilo.

Ejemplos de radicales alquilo sustituidos con halógeno son: diclorobutilo, monobromobutilo o triclorohexilo.

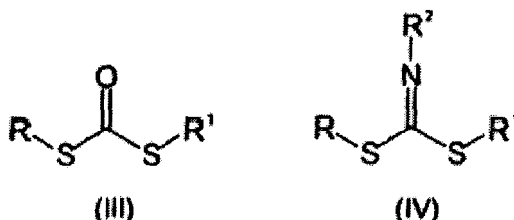
Un radical heteroalquilo C_2-C_{18} adecuado con al menos un átomo de O en la cadena carbonada es, por ejemplo, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$.

Como radicales cicloalquilo C_3-C_{12} son apropiados, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o trimetilciclohexilo.

Como radicales arilo C_6-C_{18} son adecuados, por ejemplo, fenilo, naftilo, bencilo, 4-terc-butilbencilo o fenilo sustituido, como p.ej. etilbenceno, tolueno, xileno, mesitileno, isopropilbenceno, diclorobenceno o bromotolueno.

Las relaciones anteriores solo sirven de ejemplo para cada grupo de compuestos y no pretenden ser exhaustivas.

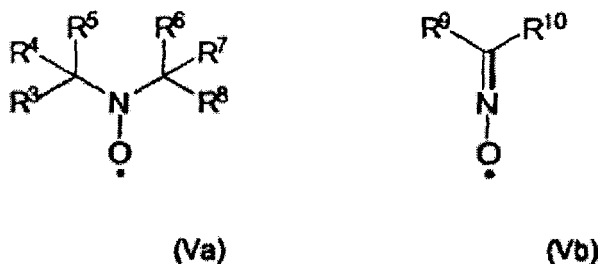
Como reactivos de control también se pueden emplear los siguientes tipos de compuestos



donde R^2 , también independientemente de R y R^1 , se puede elegir entre los grupos mencionados para estos radicales.

Generalmente en el "proceso RAFT" convencional solo se polimeriza hasta pequeños grados de conversión (véase patente WO 98/01478 A1), con el fin de obtener distribuciones de peso molecular lo más estrechas posible. Pero los polímeros con estos grados de conversión tan bajos no pueden emplearse como masas autoadhesivas y menos como adhesivos termofusibles, ya que el alto contenido residual de monómeros perjudicaría las propiedades técnicas de adherencia, contaminaría el reciclado de disolventes durante el proceso de concentración y las respectivas cintas autoadhesivas presentarían un gran desprendimiento de gases. Para evitar este inconveniente de los bajos rendimientos, en una forma de ejecución especialmente preferida se inicia la polimerización de forma múltiple.

Otros métodos de polimerización radicalaria controlada que pueden utilizarse son las polimerizaciones reguladas con nitróxido. Para estabilizar los radicales pueden emplearse de manera ventajosa nitróxidos del tipo (Va) o (Vb):



ES 2 306 019 T3

donde R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , independientemente entre sí, representan los compuestos o átomos siguientes:

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 con la estructura (Va) o (Vb) también pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo (sobre todo de modo que al menos uno de los radicales arriba citados sea una cadena de este tipo) y por lo tanto se pueden usar para formar masas autoadhesivas de poliacrilato.

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

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxil (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimino-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL

- 2,2,6,6-tetrametil-1-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

- N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido

- N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido

- N-(1-fenil-2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metil etil nitróxido

- di-t-butilnitróxido

- difenilnitróxido

- 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:

La patente US 4,581,429 revela un método de polimerización radicalaria controlada, en el cual se utiliza 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 presentan un patrón simétrico de sustitución. La patente EP 735 052 A1 revela un método para preparar elastómeros termoplásticos con distribuciones estrechas del peso molecular. La patente WO 96/ 24620 A1 describe un método de polimerización en el que se emplean compuestos radicalarios muy especiales, como p.ej. nitróxidos fosforados basados en imidazolina. La patente WO 98/44008 A1 revela nitróxidos especiales a base de morfolinas, piperazinonas y piperazindionas. La patente DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores de polimerizaciones radicalarias controladas. Hay buenos desarrollos de las alcoxi-aminas 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 COSAT).

Otro método de polimerización controlada que se puede usar ventajosamente para sintetizar las masas autoadhesivas de poliacrilato es la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ARTP), en la cual se emplean preferentemente halogenuros 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 separar el halógeno o los 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 se describen en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Métodos de recubrimiento, aplicación de la masa auto-adhesiva al material soporte

Para elaborar las cintas adhesivas los adhesivos termofusibles arriba descritos se aplican como sistemas "hotmelt" (es decir, en estado fundido). Por tanto el método de fabricación puede requerir como primera etapa la eliminación del disolvente de la masa autoadhesiva. Para ello se pueden usar en principio todos los métodos conocidos del especialista. Un método muy preferido es la concentración mediante extrusoras de uno o dos husillos. La extrusora de doble husillo se puede accionar con los ejes girando en sentido igual o contrario. El disolvente o el agua se destila preferentemente a través de varias etapas de vacío, calentando a contracorriente según la temperatura de destilación del disolvente. Los contenidos residuales de disolvente son con preferencia < 1%, con mayor preferencia < 0,5% y sobre todo < 0,2%. El adhesivo termofusible se procesa en estado fundido.

Para aplicar el adhesivo termofusible se pueden emplear diversos procesos de recubrimiento. Según una forma de ejecución, el recubrimiento con adhesivo termofusible se efectúa mediante una máquina aplicadora de rodillos. En el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989, pág. 896 y sigtes. y páginas 515-541) se describen varios procesos de aplicación mediante rodillos. En otra forma de ejecución, el recubrimiento tiene lugar a través de una boquilla de producto fundido. En este caso puede distinguirse entre procesos con y sin contacto. La película de producto fundido se forma dentro de la boquilla, en función de su diseño. Con un proceso de estiramiento a la salida de la boquilla se puede lograr una orientación de las cadenas poliméricas. La relación de estiramiento puede regularse p.ej. mediante la anchura de la rendija de la boquilla. Se produce un estiramiento siempre que el espesor del film de adhesivo aplicado sobre el material recubierto sea inferior a la anchura de la rendija de la boquilla.

Según otro método preferido el recubrimiento se efectúa a través de una boquilla de extrusión. El recubrimiento por extrusión se lleva a cabo, preferentemente, con una boquilla extrusora. Las boquillas de extrusión empleadas pueden proceder ventajosamente de una de las tres categorías siguientes: boquilla en forma de T, en forma de cola de pez o en forma de arco. Cada uno de estos tipos se diferencia por la forma de su canal de flujo. Con la forma de la boquilla de extrusión también puede generarse una orientación dentro del adhesivo termofusible. En tal caso - por analogía con el recubrimiento mediante boquilla de producto fundido - también se puede conseguir una orientación a la salida de la boquilla, estirando el film de cinta autoadhesiva.

Los adhesivos termofusibles de (met)acrilato se aplican sobre un material soporte apropiado, con el fin de elaborar una cinta adhesiva de una sola cara o de doble cara.

En una forma de ejecución se utilizan cintas de transferencia. Como material soporte son adecuadas p.ej. todas las láminas siliconadas o fluoradas con efecto separador. En este caso como materiales laminares cabe citar, solo como ejemplo, BOPP, MOPP, PET, PEN, poliimida, PVC, PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP y PE. Como cintas de transferencia también pueden usarse papeles separadores (papeles pergamino, papeles kraft, papeles revestidos de poliolefina).

Para el caso en que el material soporte permanezca en la masa autoadhesiva (p.ej. en forma de una lámina soporte) se usa preferentemente una lámina o velo soporte.

Pueden usarse p.ej. láminas que lleven nitrato de boro, óxido de aluminio o nitrato de silicio, o también láminas de metal. Las láminas especialmente preferidas son de aluminio, cobre, acero inoxidable, aleaciones metálicas, etc.). Como materiales laminares también pueden usarse BOPP, MOPP, PET, PEN, poliimida, PVC, PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP y PE. Asimismo como materiales soporte se pueden utilizar velos poliméricos (de PP, PET) o velos de papel u otros materiales tejidos.

Una vez hecho el recubrimiento, las masas autoadhesivas se reticulan primero térmicamente. Para ello se puede aportar calor, p.ej. con radiadores IR, con un canal térmico o con un canal en forma de bucle, a fin de rebajar el tiempo de permanencia. Si es conveniente, el material en forma de bala puede temperarse *a posteriori* en un recinto seco. En una forma de ejecución preferida, la cinta autoadhesiva se calienta como mínimo a 60°C, con mayor preferencia a 80°C, sobre todo a más de 100°C. El grado de reticulación depende además del tiempo de permanencia a dichas temperaturas. En una forma de ejecución preferida el tiempo de calefacción debería ser al menos de 15 s, con mayor preferencia de 30 s, sobre todo superior a 1 minuto. En caso de no tener que temperarlo, el material en forma de bala también se puede conservar 2-10 días a temperatura ambiente, según el contenido y la reactividad del reticulante térmico.

Para realizar el mecanismo de reticulación dual la masa autoadhesiva se reticula a continuación con luz UV.

En la reticulación UV se utiliza radiación ultravioleta de longitud de onda corta en un intervalo de 200 hasta 400 nm según el fotoiniciador de UV empleado, sobre todo si se usan lámparas de mercurio de alta o baja presión con una potencia de 80 hasta 240 W/cm. La intensidad de la radiación se ajusta al rendimiento cuántico de cada fotoiniciador de UV, al grado de reticulación pretendido y al grado de orientación. Además, para una potencia de irradiación determinada se puede variar el número de lámparas y la velocidad de proceso.

Ejemplos

La presente invención se ilustra seguidamente con mayor detalle mediante ejemplos y experimentos. Métodos de ensayo:

Contenido en sólidos (ensayo A)

El contenido en sólidos es una medición de la parte no volátil de una solución de polímero. Se determina gravimétricamente pesando la solución, evaporando los componentes volátiles en la estufa a 120°C durante 2 horas y pesando luego el residuo.

Valor K (según FIKENTSCHER) (ensayo B)

El valor K es una medida del tamaño molecular medio de los materiales macromoleculares. Para la medición se prepararon disoluciones poliméricas al 1% (1 g/100 ml) en tolueno y se midieron sus viscosidades cinemáticas con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Una vez normalizada a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual puede calcularse el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8/1967, p. 381 y siguientes).

Cromatografía de gel GPC (ensayo C)

La determinación del peso molecular medio MW y de la polidispersión PD se realizó a través de la firma Polymer Standards Service en Mainz. Como eluyente se utilizó THF con 0,1% en vol. de ácido trifluoroacético. La medición se efectuó a 25°C. Como precolumna se utilizó PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usaron las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³, así como 10⁵ y 10⁶, con DI 8,0 mm x 300 mm respectivamente. La concentración de la muestra fue de 4 g/l y el caudal de 1,0 ml por minuto. Se midió frente a patrones de PMMA.

Viscosidad dinámica de flujo (ensayo D)

Las mediciones se hicieron con el aparato Dynamic Stress Rheometer de Rheometrics. Para preparar la muestra, los polímeros líquidos se aplicaron sobre un papel separador siliconado y se secaron en la estufa a 120°C durante 10 minutos. Se aplicaron 100 g/ml de masa. A continuación se cortaron tiras y se laminaron una sobre otra, hasta obtener un compuesto de aproximadamente 1 mm de grosor. De estos laminados se troquelaron muestras redondas de 25 mm de diámetro y las mediciones reológicas se efectuaron con ellas. A 100°C la frecuencia se varió de 0,1 hasta 100 rad/s. Como comparación se indican las viscosidades de flujo medidas respectivamente a 10 rad/s. Se midió con las placas dispuestas en paralela.

Determinación del contenido de gel (ensayo E)

Las muestras de adhesivo sin disolvente, cuidadosamente secadas, se introducen en una bolsita de polietileno (velo de Tyvek), que se cierra por soldadura. El valor de gel es la diferencia entre los pesos de la muestra antes y después de la extracción con tolueno.

Prueba de adherencia a 180° (ensayo F)

Sobre una placa de acero se pegó una tira de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva acrílica aplicada encima de poliéster. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el sustrato con un peso de 2 kg. Después la cinta adhesiva se arrancó enseguida del sustrato a 300 mm/min. con un ángulo de 180°. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados están expresados en N/cm y son la media de tres mediciones. Todas las mediciones se realizaron a la temperatura ambiente. De manera análoga se determinó la adherencia sobre polietileno (PE).

Tiempo de resistencia al cizallamiento (ensayo G)

Sobre una superficie lisa de acero limpiada tres veces con acetona y una vez con isopropanol se pegó una tira de la cinta adhesiva de 13 mm de ancho. La superficie de aplicación era de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). Después la cinta adhesiva se apretó cuatro veces sobre el soporte de acero con una presión de 2 kg. Sobre la cinta adhesiva se fijó un peso de 1 kg a temperatura ambiente. Los tiempos resultantes de la resistencia al cizallamiento se indican en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones. La medición se realiza en clima normalizado (23°C, 50% de humedad relativa) y en una estufa a 70°C.

Temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento ("SAFT") (ensayo H)

Este ensayo sirve como prueba rápida de la resistencia al cizallamiento de cintas adhesivas sometidas a temperatura. Preparación de muestras: la muestra de cinta adhesiva (masa autoadhesiva aplicada sobre lámina de PET de 50 μ m) se pega sobre una placa de ensayo de acero lijada y limpiada con acetona y después se aprieta, pasando seis veces un rodillo de acero de 2 kg a una velocidad de 10 m/min. La superficie de unión de la muestra es de 13 mm x 10 mm (longitud x anchura). La muestra se cuelga verticalmente, sobresale 2 mm por encima del borde superior de la placa de acero y se refuerza pegándole una cinta adhesiva estable, que sirve como soporte para el sensor de recorrido.

ES 2 306 019 T3

Medición: la muestra se carga por el extremo inferior con un peso de 50 g. Las placas de ensayo de acero que llevan la muestra pegada se calientan a un ritmo de 9°C por minuto, desde una temperatura inicial de 25°C hasta una temperatura final de 200°C. Se mide el deslizamiento de la muestra, en función del tiempo y de la temperatura, mediante un sensor de recorrido. El deslizamiento máximo se fija en 1000 μm ; cuando se sobrepasa se interrumpe el ensayo. Clima de ensayo: temperatura ambiente $23 \pm 3^\circ\text{C}$, humedad relativa $50 \pm 5\%$.

Resultado positivo del ensayo:

- deslizamiento indicado en μm tras alcanzar la temperatura final (200°C).

Resultado negativo del ensayo:

- temperatura indicada en °C tras alcanzar el deslizamiento máximo (1000 μm).

Para analizar las muestras se emplearon los siguientes métodos de ensayo:

Preparación de los polímeros de partida para los ejemplos 1 hasta 4

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros ensayados se preparan convencionalmente mediante una polimerización por radicales libres en solución.

HEMA = metacrilato de hidroxietilo

AIBN = [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)]

Perkadox 16 = bis-(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato

Polímero 1

Un reactor corriente para polimerizaciones radicalarias se cargó con 56,25 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 3,0 kg de ácido acrílico, 0,75 kg de acrilato de benzoína, 17 kg de bencina de intervalo de ebullición 60/95, 17 kg de acetona y 6 kg de isopropanol. Tras 45 minutos de barrido con nitrógeno gaseoso el reactor se calentó bajo agitación hasta 58°C y se añadieron 30 g de AIBN. Seguidamente se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se realizó constantemente a dicha temperatura externa. Al cabo de 1 h se añadieron otros 30 g de AIBN y después de 4 h se diluyó con 10 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (90:10). A las 5 y a las 7 h se reinició respectivamente con 90 g de Perkadox 16. Tras 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 50, un contenido en sólidos del 54,6%, un peso molecular medio $M_w = 405000$ y una polidispersión (M_w/M_n) = 8,2.

Después de secarlo, el polímero se analizó mediante los métodos de ensayo A, B y C.

Polímero 2

De modo análogo al ejemplo 1 se polimerizaron 26,25 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30,0 kg de acrilato de n-butilo, 3,0 kg de HEMA, 0,75 kg de acrilato de benzoína, 17 kg de bencina de intervalo de ebullición 60/95, 17 kg de acetona y 6 kg de isopropanol. Se inició dos veces respectivamente con 30 g de AIBN, dos veces respectivamente con 90 g de Perkadox 16 y se diluyó con 10 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (90:10). Tras 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 56, un contenido en sólidos del 54,3%, un peso molecular medio $M_w = 412000$ y una polidispersión (M_w/M_n) = 7,8.

Después de secarlo, el polímero se analizó mediante los métodos de ensayo A, B y C.

Polímero 3

Análogamente al ejemplo 1 se polimerizaron 28,65 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 28,65 kg de acrilato de n-butilo, 3,0 kg de ácido acrílico, 0,6 kg de HEMA, 0,30 kg de acrilato de benzoína, 15,5 kg de bencina de intervalo de ebullición 60/95, 15,5 kg de acetona y 9 kg de isopropanol. Se inició dos veces respectivamente con 30 g de AIBN, dos veces respectivamente con 90 g de Perkadox 16 y se diluyó con 10 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (85:15). Tras 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 46, un contenido en sólidos del 54,3%, un peso molecular medio $M_w = 305000$ y una polidispersión (M_w/M_n) = 6,8.

Después de secarlo, el polímero se analizó mediante los métodos de ensayo A, B y C.

ES 2 306 019 T3

Polímero 4

Análogamente al ejemplo 1 se polimerizaron 43,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 12,0 kg de acrilato metilo, 3,0 kg de ácido acrílico, 1,2 kg de HEMA, 0,3 kg de acrilato de benzoína, 15,5 kg de bencina de margen de ebullición 60/95, 15,5 kg de acetona y 9 kg de isopropanol. Se inició dos veces respectivamente con 30 g de AIBN, dos veces respectivamente con 90 g de Perkadox 16 y se diluyó con 10 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (85:15). Después de 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 49, un contenido en sólidos del 54,3%, un peso molecular medio $M_w = 330000$ y una polidispersión (M_w/M_n) = 6,9.

Después de secarlo, el polímero se analizó mediante los métodos de ensayo A, B y C.

Polímero 5

Un reactor corriente para polimerizaciones radicalarias se cargó con 43,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 12,0 kg de acrilato de metilo, 3,0 kg de ácido acrílico, 1,2 kg de HEMA, 0,3 kg de acrilato de benzoína, 80 g de ditiobenzoato de bencilo y 40 kg de acetona. Tras 45 minutos de barrido con gas nitrógeno el reactor se calentó bajo agitación hasta 58°C y se añadieron 30 g de AIBN. Seguidamente se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se realizó constantemente a esa temperatura externa. Al cabo de 1 h se añadieron otros 30 g de AIBN. A las 5 y 7 h se añadieron respectivamente 90 g de Perkadox 16® (de la firma Akzo). Después de 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta la temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 52, un contenido en sólidos del 60,2%, un peso molecular medio $M_w = 302000$ y una polidispersión (M_w/M_n) = 2,6.

Después de secarlo, el polímero se analizó mediante los métodos de ensayo A, B y C.

Concentración / elaboración de adhesivos termofusibles (método 1)

Los polímeros 1-5 preparados mediante polimerización en solución se liberaron de la mayor cantidad posible de disolventes en una extrusora monohusillo BERSTORFF (extrusora de concentración). Para ello la disolución de polímero se transportó a través de una bomba de engranajes y de la extrusora de concentración y se liberó de disolventes haciendo vacío en los 3 domos. Aquí se describen como ejemplo los parámetros de la concentración del polímero 1. El número de revoluciones del husillo fue de 150 rpm, la intensidad del motor 10 A, se logró un caudal líquido de 65,3 kg/h. Las depresiones fueron respectivamente 580 mbar, 60 mbar y 9 mbar, y el vacío menor se aplicó al primer domo. La temperatura de salida del hotmelt concentrado fue de 90°C. El contenido de sólidos tras esta etapa de concentración fue del 99,5%.

Elaboración de las cintas adhesivas según la presente invención, mezcla con el reticulante térmico, recubrimiento y reticulación UV (método 2, ejemplos 1 hasta 6)

Los adhesivos termofusibles acrílicos libres de disolvente se fundieron en una extrusora alimentadora (extrusora monohusillo de transporte de la firma TROESTER) y se condujeron a una extrusora de doble husillo (de la firma LEISTRITZ, Alemania, ref. LSM 30/34). El aparato se calienta eléctricamente desde el exterior y se refrigera con aire por medio de varias soplantes; está concebido de manera que con una buena distribución del sistema reticulante en la matriz polimérica el tiempo de permanencia de la masa adhesiva en la extrusora sea corto. Para este fin, los ejes de la extrusora de doble husillo llevan alternativamente elementos transportadores y mezcladores. La adición de los sistemas reticulantes correspondientes (p.ej. isocianatos) tiene lugar mediante un equipo de dosificación apropiado, si es necesario en varios puntos y eventualmente con medios auxiliares de dosificación en las zonas de transporte de la extrusora de doble husillo sin presión.

Tras la salida de la extrusora de doble husillo la masa adhesiva ya terminada y mezclada con el reticulante se aplica directamente, a través de una boquilla SIG intercalada, sobre una lámina de PET (de la firma Mitsubishi) de 23 μm de grosor tratada previamente con una imprimación de Saran. En todos los ejemplos se aplicaron 50 g/m² de masa. A continuación el recubrimiento se condujo a través de un canal térmico con dos lámparas IR. La temperatura sobre la cinta fue de 100°C. La velocidad de la cinta fue de 20 m/min. Para el curado por UV se utilizó un aparato UV de la firma Eltosch. Este aparato va provisto de dos lámparas UV de Hg de media presión, con una intensidad de 120 W/cm respectivamente. Las muestras de cinta autoadhesiva por reticular se pasaron a 20 m/min., a través del aparato UV. Para comparar se valoraron unas muestras que no se habían reticulado *a posteriori* por radiación UV (véase tabla 2).

En los ejemplos siguientes y en la tabla 1 se describen con más detalle condiciones de proceso, proporciones de dosificación y formulaciones.

Ejemplo 1

El polímero 1 se concentró según el método 1 (contenido de sólidos 99,5%, viscosidad por el método de ensayo D) y se mezcló con 0,30% en peso del diisocianato alifático trimerizado Desmodur XP 2410 (de la firma Bayer), según el método 2. Para mejorar la dosificación, el diisocianato trimerizado se mezcló con el éster fosfórico líquido REOFOS 65 (de la firma GREAT LAKES, USA) en relación 1:1. Los parámetros de proceso están resumidos en la

ES 2 306 019 T3

tabla 1. El tiempo de elaboración de la mezcla fue mayor de 30 minutos para una temperatura efectiva de la masa de 82°C a la salida de la extrusora LEISTRITZ. El recubrimiento con 50 g/m² de masa se efectuó con una boquilla de extrusión de la firma SIG sobre lámina de PET pretratada. A continuación se calentó con lámparas IR y se reticuló con radiación UV. Después de 10 días de almacenamiento a 23°C se determinaron las propiedades técnicas de adhesión según los métodos de ensayo E, F, G y H (tabla 2). En comparación con la muestra de referencia no reticulada por UV es claramente notoria la mejora cualitativa. El contenido de gel aumenta y la masa está indiscutiblemente mejor reticulada. Los tiempos de resistencia al cizallamiento y el ensayo SAFT (método de ensayo H) también mejoran notablemente. Además la adherencia es mejor, porque la masa ya no se parte.

Ejemplo 2

El polímero base 2 (viscosidad según método de ensayo D) concentrado según el método 1 se mezcló con reticulante, se aplicó, se calentó y se postreticuló de modo análogo al ejemplo 1. Se incorporó un 0,40% en peso (respecto al copolímero acrílico) del poliisocianato trímero de HDI Desmodur N 3600 (BAYER AG, Alemania) según el método 2. Tras el recubrimiento y la irradiación UV según el método 2, la muestra se analizó por los métodos de ensayo E, F, G y H, después de 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Para los datos técnicos de adherencia véase ejemplo 2 en la tabla 2. La mejora cualitativa debida a la postreticulación por UV es parecida a la del ejemplo 1. No obstante, la masa está exenta de ácido acrílico y por tanto es algo más blanda. Lo sorprendente es que la adhesión de una masa sin ácido acrílico tenga suficiente estabilidad térmica (ensayo SAFT).

Ejemplo 3

Antes de la concentración se disolvió un 20% en peso de Foral 85 en la solución del polímero 2 y, tras la disolución completa de la resina, se concentró según el método 1 (viscosidad según método de ensayo D). A continuación, el adhesivo termofusible modificado con resina se mezcló con un 0,80% en peso (respecto al copolímero acrílico) de Desmodur N 3600, según el método 2, y, tal como se describe en el método 1, se aplicó y se postreticuló por UV. Después de 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente, la muestra se analizó por los métodos de ensayo E, F, G y H. Para los datos técnicos de adherencia véase ejemplo 3 en la tabla 2. Como se desprende de los datos, los poliacrilatos modificados con resina también presentan muy buenos valores según este método.

Ejemplo 4

El polímero base 3 concentrado según el método 1 (viscosidad según método de ensayo D) se mezcló con reticulante, se aplicó, se calentó y se postreticuló de manera análoga al ejemplo 1. Se incorporó un 0,40% en peso (respecto al copolímero acrílico) de Desmodur XP 2410 (BAYER AG, Alemania) según el método 2. Tras el recubrimiento y la irradiación UV según el método 2, la muestra se analizó por los métodos de ensayo E, F, G y H, después de 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Para los datos técnicos de adherencia véase el ejemplo 4 en la tabla 2.

Ejemplo 5

El polímero base 4 concentrado según el método 1 (viscosidad según método de ensayo D) se mezcló con reticulante, se aplicó, se calentó y se postreticuló de manera análoga al ejemplo 1. Se incorporó un 0,40% en peso (respecto al copolímero acrílico) de Desmodur XP 2410 (BAYER AG, Alemania) según el método 2. Tras el recubrimiento y la irradiación UV según el método 2, la muestra se analizó por los métodos de ensayo E, F, G y H, después de 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Para los datos técnicos de adherencia véase el ejemplo 5 en la tabla 2. Este poliacrilato es especialmente resistente al cizallamiento.

Ejemplo 6

El polímero base 5 concentrado según el método 1 (viscosidad según método de ensayo D) se mezcló con reticulante, se aplicó, se calentó y se postreticuló de manera análoga al ejemplo 1. Se incorporó un 0,50% en peso (respecto al copolímero acrílico) de Desmodur XP 2410 (BAYER AG, Alemania) según el método 2. Tras el recubrimiento y la irradiación UV según el método 2, la muestra se analizó por los métodos de ensayo E, F, G y H, después de 10 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Para los datos técnicos de adherencia véase el ejemplo 6 en la tabla 2. Por este método se pueden obtener masas autoadhesivas acrílicas de gran rendimiento, incluso con una distribución estrecha del peso molecular.

Para todos los ejemplos se midieron pesos moleculares inferiores a 500.000 g/mol (ensayo C). Por esta vía se garantiza una buena procesabilidad del adhesivo termofusible. Para la aplicación de los recubrimientos con adhesivo termofusible es igualmente decisiva la viscosidad dinámica de flujo. Por tanto, para todos los ejemplos se determinó la viscosidad de flujo con el reómetro (ensayo D) a efectos comparativos. Los resultados están indicados en la tabla 2. Las mediciones de las viscosidades de flujo están a un nivel bajo e indican que los adhesivos termofusibles acrílicos se pueden procesar con facilidad en estado fundido.

ES 2 306 019 T3

Para el especialista es del todo sorprendente la excelente aplicabilidad de la masa adhesiva termofusible tras la adición y mezcla del sistema reticulante térmico en la masa adhesiva de poliacrilato, teniendo en cuenta que en el grupo mezclador hay temperaturas comprendidas entre 60°C y 100°C, sobre todo entre 70°C y 80°C. En este contexto se entiende por aplicabilidad la idoneidad para moldear la masa adhesiva mezclada con el reticulante en forma de capas finas y extenderla sobre un material soporte laminar mediante una boquilla de recubrimiento o una máquina aplicadora de cilindros. Cabía esperar una reticulación o gelificación de la masa adhesiva, que habría impedido su aplicación posterior. De hecho dichas masas adhesivas se pueden aplicar dentro de un cierto margen de tiempo tras la dosificación del reticulante y el mezclado. El tiempo de aplicación depende en gran medida del peso molecular y de la funcionalidad de la masa adhesiva de poliacrilato, así como del tipo y cantidad del sistema reticulante empleado y de las condiciones del proceso, p.ej. temperatura de la masa y estructura geométrica del grupo mezclador.

Esta reticulación dual permite aprovechar las ventajas de una buena aplicabilidad y anclaje de una masa de bajo peso molecular medio sobre los materiales soporte, y superar las limitaciones que cabe esperar en cuanto a las características técnicas de adhesión de tales masas. Como indican los datos de la tabla 2, este método del mecanismo de reticulación dual basado en la reticulación térmica de un adhesivo termofusible acrílico, seguida de una postreticulación radioquímica, preferentemente por UV, permite elaborar masas adhesivas de gran rendimiento. Los valores de adherencia son muy buenos, sobre todo en el caso de las masas modificadas con resina. Pero la cohesión - medida por los tiempos de resistencia al cizallamiento a 23 y 70°C - es realmente sorprendente. Para el especialista es sorprendentemente buena la estabilidad térmica determinada por el ensayo SAFT. En cualquier caso el pegado es resistente hasta una temperatura de 200°C, lo cual no era de esperar con poliacrilatos de bajo peso molecular medio. El menor peso molecular medio facilita el proceso de extrusión. La viscosidad del producto fundido y la temperatura de elaboración son relativamente bajas, lo cual facilita la incorporación de reticulantes térmicos en el producto fundido, contrariamente a lo que cabía esperar. De todos modos no se nota una mejora cualitativa importante de las propiedades técnicas de adherencia, sino hasta después de la postreticulación UV.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1: parámetros más importantes de la incorporación del reticulante en los adhesivos termofusibles acrílicos según el método 2, preparación de muestras

Ej.	Polímero base		Resina adhesiva	Incorporación de reticulante, recubrimiento, postreticulación según método 2 (50 g/m ² de masa sobre lámina PET de 23 µm pretratada, 2 lámparas IR (100°C sobre la cinta), 2 lámparas UV (Hg de media presión, 120 W/cm cada una, 20 m/min.))									
	Polímero	Valor K (ensayo B)	Contenido [% en peso]	Viscosidad masa fundida 10 rad/s y 100°C y η [Pa.s]	Reticulante [% respecto a polímero]	Caudal másico EDH [kg/h]	Nº de revoluciones EDH [1/min.]	Temperatura teórica EDH [°C]	Intensidad EDH [A]	Presión salida EDH [bar]	Temperatura de masa tras EDH [°C]	Temperatura boquilla de aplicación [°C]	Tiempo sin geles* [min.]
B 1	P 1	50	-	217	0,30% de Desmodur XP 2410	15,0	50	70	9,7	9,2	82	80	25
B 2	P 2	56	-	280	0,40% de Desmodur N 3600	13,0	50	70	11,2	9,9	85	80	> 30
B 3	P 2	56	20% de Foral 85	183	0,80% de Desmodur N 3600	14,5	100	60	9,7	8,8	73	70	> 30
B 4	P 3	46		167	0,40% de Desmodur XP 2410	12,4	50	70	12,5	10,2	76	80	> 30
B 5	P 4	49		187	0,40% de Desmodur XP 2410	12,5	50	70	13,1	11,5	79	80	20
B 6	P 5	42		120	0,50% de Desmodur XP 2410	12,0	70	60	10,2	9,3	68	70	30

EDH = extrusora de doble husillo; * tiempo de aplicación

Tabla 2: propiedades técnicas de adhesión más importantes de los ejemplos 1 - 6

Muestras de 50 de masa g/m ² sobre lámina de PET de 23 µm										
Ejemplo	Composición		Radiación UV (método 2)	Valor de gel [% respecto a polímero] (ensayo E)	Adherencia sobre acero [N/cm] (ensayo F)	Adherencia sobre PE [N/cm] (ensayo F)	Tiempo de resistencia al cizallamiento 10 N 23°C [min.] (ensayo G)	Tiempo de resistencia al cizallamiento 10 N 70°C [min.] (ensayo G)	Ensayo SAFT (ensayo H)	
B 1 sin UV	P 1	-	0,30% de Desmodur XP 2410	sin	24	7,2 (K)	2,7 (K)	120 (K)	5 (K)	1000 µm (120°C)
B 1	P 1	-	0,30% de Desmodur XP 2410	2x120 W/cm	75	5,4	1,2	> 10000	55	257 µm (200°C)
B 2 sin UV	P 2	-	0,40% de Desmodur N 3600	sin	33	8,8 (K)	4,2 (K)	62 (K)	2 (K)	1000 µm (97°C)
B 2	P 2	-	0,40% de Desmodur N 3600	2x120 W/cm	77	3,6	1,8	1547	27	670 µm (200°C)
B 3	P 2	20% de Foral 85	0,80% de Desmodur N 3600	2x120 W/cm	72	4,9	2,8	1849	17	850 µm (200°C)
B 4	P 3	-	0,40% de Desmodur XP 2410	2x120 W/cm	65	5,5	1,9	3572	20	425 µm (200°C)
B 5	P 4	-	0,40% de Desmodur XP 2410	2x120 W/cm	68	4,3	1,2	> 10000	556	130 µm (200°C)
B 6	P 5	-	0,50% de Desmodur XP 2410	2x120 W/cm	72	4,8	1,0	> 10000	1245	80 µm (200°C)

Las determinaciones se realizaron después de 10 días de almacenamiento a 23°C, 50% de humedad relativa

K = rotura cohesiva, la masa se parte

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar productos moldeados a base de poli-acrilato, en el cual se polimeriza un poliacrilato según procesos ya conocidos, **caracterizado** porque

el poliacrilato contiene comonómeros con grupos funcionales térmicamente reticulables incorporados por polimerización y comonómeros unidos a fotoiniciadores; al poliacrilato se le añaden reticulantes térmicos capaces de reaccionar químicamente con los grupos reticulables del poliacrilato; se efectúa una mezcla en una extrusora de doble husillo y/o en una extrusora de discos planetarios y el poliacrilato se reticula térmicamente en una primera etapa y por radiación con luz UV en una segunda etapa.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto moldeado es de forma plana y está dilatado bidimensionalmente.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el poliacrilato es una masa autoadhesiva de poliacrilato.

4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva de poliacrilato, tras la polimerización, se extiende en estado fundido sobre un soporte permanente o temporal y las etapas de reticulación tienen lugar después del recubrimiento.

5. Método según al menos una de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado** porque, antes de las etapas de reticulación, la masa autoadhesiva de poliacrilato presenta un peso molecular ponderal medio no mayor de 500.000 g/mol, sobre todo no mayor de 300.000 g/mol.

6. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva de poli-acrilato fundida tiene un contenido residual de disolvente no superior al 1%, especialmente no superior al 0,5%, sobre todo no superior al 0,2%.