



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 239**

51 Int. Cl.:

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C07C 69/347 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00957755 .2**

86 Fecha de presentación : **24.08.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1208178**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.05.2002**

54

Título: **Composición curable mediante energía para elaborar un adhesivo piezosensible.**

30

Prioridad: **27.08.1999 US 151039 P**
15.09.1999 US 396907

73

Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

72

Inventor/es: **Varlemann, Ulrike;**
Chen, Ning;
Marzuki, Arifin y
Narayan, Ramesh

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 280 239 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

Composición curable mediante energía para elaborar un adhesivo piezosensible.

5 **Antecedentes de la invención**1. **Campo de la invención**

La presente descripción se refiere a adhesivos, y particularmente a adhesivos piezosensibles derivados de composiciones formadoras de polímero curables mediante energía.

2. **Antecedentes de la técnica relacionada**

Los adhesivos piezosensibles son conocidos en la técnica. Un adhesivo piezosensible ("PSA") es uno que en forma seca es pegajoso agresivamente y permanentemente a temperatura ambiente y que se adhiere firmemente a una variedad de diferentes superficies con el mero contacto sin la necesidad de más de la presión de un dedo o la mano. El PSA no requiere activación mediante calor o disolventes. Debe tener una naturaleza retentiva suficientemente cohesiva y elástica de modo que pueda retirarse de una superficie sin dejar un residuo. Los PSAs se usan generalmente en cintas y etiquetas adhesivas. Una cinta adhesiva incluye típicamente un sustrato, es decir, un soporte, al que se aplica el PSA. Habitualmente, se usa una imprimación para tratar la superficie del soporte para proporcionar mayor anclaje del PSA. Si la cinta se almacena en una configuración enrollada, la superficie opuesta del soporte generalmente se reviste con un revestimiento de liberación, tal como silicona, para permitir el desenrollamiento de la cinta.

Se conocen diversos tipos de PSAs. Por ejemplo, el PSA puede elaborarse a partir de cauchos naturales o sintéticos con pegajosidad aumentada, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, materiales acrílicos, copolímeros de acetato de vinilo, siliconas y vinil-alquil-éteres polimerizados.

Los PSAs de tipo de fusión en caliente se calientan típicamente hasta una temperatura suficiente para hacer al PSA suficientemente fluido de modo que pueda aplicarse a un sustrato.

Los PSAs de tipo solución se disuelven generalmente en un disolvente para formar un fluido que puede aplicarse a un sustrato. El disolvente se evapora posteriormente para formar el revestimiento de PSA.

Las formulaciones curables mediante energía para elaborar PSAs incluyen típicamente monómeros u oligómeros insaturados, especialmente compuestos de tipo acrilato. Tales formulaciones también incluyen típicamente un fotoiniciador que es sensible a, por ejemplo, la radiación ultravioleta (UV) para iniciar la polimerización. Tales formulaciones se aplican a un sustrato como un prepolímero fluido, y posteriormente se polimerizan para formar la capa de PSA.

Las propiedades del PSA pueden adaptarse alterando el tipo y/o el porcentaje de composición de los componentes de la formulación. Sin embargo, no es poco común que la mejora en una propiedad del PSA dé como resultado un cambio en otra. Por ejemplo, para incrementar la resistencia al despegue del PSA, puede usarse un aumentador de la pegajosidad de punto de reblandecimiento superior, o el contenido de resina oligómera di- o multi-funcional puede incrementarse. Sin embargo, en cualquier caso, la pegajosidad del PSA se reduce. Lo que se necesita es un método que pueda usarse para mejorar la resistencia al despegue mientras que no incurra en un detrimento correspondiente de la pegajosidad.

HAMID S M Y OTROS: "SYNTHESIS AND MICELLAR BEHAVIOUR OF SOME NOVEL AMPHIPHILIC ACRYLATE AND METHACRYLATE MONOMERS" BRITISH POLYMER JOURNAL, AMSTERDAM, NL, vol. 16, Nº 1, marzo de 1984 (1984-03), páginas 39-45, XP009009267, describe un promotor de la adhesión como monómero anfifílico con actividad de tensioactivo (por ejemplo, el compuesto IV). No se sugiere una mezcla polimerizable de un oligómero y el compuesto IV para formar un adhesivo piezosensible.

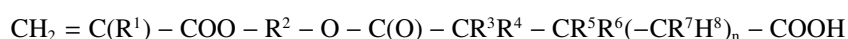
CA-A-1 013095 se dirige a un adhesivo piezosensible formado mediante la polimerización de al menos dos monómeros (siendo el monómero (A) equivalente al promotor de la adhesión de la presente invención). (B) y opcionalmente (C) son monómeros y no un oligómero como el usado en la presente invención.

US-A-4 611 087 se dirige a agentes de superficie reactivos que se incluyen en un polímero durante la polimerización. No se sugiere un polímero adhesivo piezosensible.

US-A-3 770 491 se dirige a un copolímero aleatorio que proporciona una película dura resistente a los arañazos cuando se polimeriza. Estas películas son duras y no pegajosas.

Sumario

Se proporciona que una composición formadora de polímero curable mediante energía incluye una resina oligómera insaturada y un compuesto de la fórmula general:



ES 2 280 239 T3

en la que R¹ es hidrógeno o metilo, R² es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alifáticos, cicloalifáticos o policicloalifáticos saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada que poseen de 1 a 20 átomos de carbono, sometidos a la condición de que al menos uno de los grupos R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ sea distinto de hidrógeno, y n es 0 ó 1.

El adhesivo piezosensible derivado de la composición descrita aquí exhibe resistencia al despegue y pegajosidad mejoradas.

10 Descripción detallada de la modalidad o modalidades preferidas

La formación de PSA curable mediante energía de la presente invención incluye una resina oligómera insaturada y un nuevo promotor de la adhesión analizado con detalle posteriormente. La formulación de PSA también incluye ventajosamente un aumentador de la pegajosidad, un extendedor de cadena y/o un diluyente reactivo, y opcionalmente un iniciador de la polimerización y un antioxidante. Varios otros aditivos opcionales también pueden incorporarse en la formulación de PSA, tales como plastificantes, cargas, colorantes, fibras, partículas de vidrio o polímeros, partículas eléctricamente o térmicamente conductoras y otros materiales conocidos en la técnica.

Un intervalo de porcentajes de componentes líquidos para formulaciones de PSA curables mediante energía se da posteriormente en la Tabla I.

TABLA I
% en Peso

25

Componente	Intervalo Amplio	Intervalo Preferido
Resina Oligómera	De 10% a 70%	de 30% a 40%
Extendedor de Cadena	De 0% a 50%	de 20% a 30%
Diluyente Reactivo	De 0% a 50%	de 2% a 10%
Aumentador de la Pegajosidad	De 5% a 50%	de 10% a 30%
Promotor de la Adhesión	De 0% a 50%	de 2% a 10%
Iniciador de la Polimerización	De 0,1% a 20%	de 3% a 10%
Antioxidante	De 0% a 5%	de 0,5% a 2%
Estabilizante de la Polimerización	De 0,01 % a 1%	de 0,05% a 0,2%

45

Refiriéndose ahora más específicamente a los componentes individuales, los oligómeros usados en la formulación de PSA curable mediante energía son líquidos a temperatura ambiente sin añadir disolvente a los mismos y contienen al menos un doble enlace insaturado en los extremos o las cadenas laterales de la molécula.

50

Estos oligómeros líquidos pueden sintetizarse mediante, por ejemplo, diversos métodos, tales como:

55

(1) Un procedimiento de polimerización por condensación que haciendo reaccionar un diol y un diácido o diéster con un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a 40.000 g/mol en un disolvente orgánico adecuado mediante una polimerización en solución convencional, y a continuación haciendo reaccionar los grupos hidroxilo del poliéster resultante con un ácido acrílico o metacrílico en presencia de un inhibidor de la polimerización y un catalizador para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina;

60

(2) Un procedimiento de polimerización por condensación haciendo reaccionar una diamina y un diácido o diéster con un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a aproximadamente 40.000 g/mol y a continuación haciendo reaccionar los grupos hidroxilo de la poliamida resultante con un ácido acrílico o metacrílico en presencia de un inhibidor de la polimerización y un catalizador para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina;

65

(3) Un procedimiento de polimerización por condensación haciendo reaccionar un diol y un diisocianato con un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a 40.000 g/mol y a continuación haciendo reaccionar el compuesto resultante (semiuretano) con una molécula acrílica terminada en hidroxilo para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina;

ES 2 280 239 T3

- (4) Una polimerización por condensación haciendo reaccionar un poliéter y un diisocianato con una funcionalidad isocianato en exceso que tiene un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a 40.000 g/mol, y a continuación haciendo reaccionar el compuesto resultante (semiuretano) con una molécula acrílica terminada en hidroxilo en presencia de un inhibidor de la polimerización y un catalizador para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina;
- (5) Una polimerización por condensación haciendo reaccionar un diol y un diácido o diéster con funcionalidad en exceso y que tiene un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a 40.000 g/mol, y a continuación haciendo reaccionar el compuesto resultante con un monómero insaturado que tiene un grupo epoxi en presencia de un inhibidor de la polimerización y un catalizador para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina;
- (6) Un procedimiento de polimerización haciendo reaccionar un poliéter terminado en hidroxilo y un diisocianato, un diol o un ácido dicarboxílico con un peso molecular medio numérico de 500 g/mol a 40.000 g/mol, y a continuación haciendo reaccionar el compuesto epoxifuncional con un monómero vinílico con ácido carboxílico colgante en presencia de un inhibidor de la polimerización y un catalizador para introducir enlaces insaturados olefínicos en la resina.

Los compuestos de poliéster mencionados anteriormente pueden producirse a partir de dioles o diácidos lineales, ramificados o alifáticos cíclicos o arílicos, tales como, por ejemplo, neopentandiol, hexametilendiol, ciclohexanodiol, ácido ftálico, ácido adípico o similares. Los compuestos de diisocianato pueden ser, por ejemplo, diisocianato de tolieno, diisocianato de isoforona o diisocianato de hexametileno.

Las moléculas acrílicas terminadas en hidroxilo pueden ser, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo o similares. Monómeros acrílicos carboxilofuncionales incluyen, por ejemplo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

El compuesto de éster acrílico que ha de usarse puede incluir, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de octadecilo, metacrilato de octadecilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo y similares. Es preferible que tal compuesto de éster acrílico esté presente en la cadena principal del oligómero en una cantidad de 5% en peso o más.

El monómero que tiene un grupo carboxilo puede incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y similares. El monómero que tiene un grupo epoxi puede incluir, por ejemplo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo. El monómero que tiene un grupo hidroxilo incluye, por ejemplo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, etc. Además, el monómero que tiene un grupo amino puede incluir, por ejemplo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo o metacrilato de dietilaminoetilo.

Oligómeros adecuados para el uso en la formulación de PSA pueden elaborarse haciendo reaccionar aductos de lactona-acrilato con polianhídridos policarboxílicos de acuerdo con el método descrito en la Patente de EE.UU. N° 5.912.381 de Narayan y otros, que se incorpora en la presente mediante referencia en su totalidad. Oligómeros preferidos son oligómeros de acrilato de uretano. Una resina oligómera especialmente preferida para el uso en la presente formulación de PSA es un acrilato de uretano aromático difuncional que tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 8.500 a aproximadamente 30.000, preferiblemente de 16.000 a 18.000, que está disponible de Henkel Corporation bajo la denominación RCC 13-572.

Según se usa aquí, el término “aumentador de la pegajosidad” se refiere a cualquier material que sea útil para impartir pegajosidad a la composición adhesiva. La pegajosidad es definida por ASTM D-1878-61T como la propiedad de un material que permite que se forme una unión de resistencia medible inmediatamente al entrar en contacto con otra superficie. Generalmente, los aumentadores de la pegajosidad son útiles en formulaciones de PSA curables mediante energía en concentraciones que varían de 0% a aproximadamente 50% en peso de la formulación, preferiblemente de 10% a 30% en peso.

Los aumentadores de la pegajosidad para el uso en la presente formulación pueden incluir terpenos naturales y sintéticos, terpenos modificados con fenol, taloíl, colofonia de goma, colofonia de madera, resinas hidrocarbonadas tales como polivinilciclohexano y poli(t-butilestireno) y ésteres de colofonia tales como ésteres glicerólicos de colofonia y ésteres pentaeritritólicos de colofonia. Aumentadores de la pegajosidad adecuados para el uso en la formulación de PSA incluyen resina hidrocarbonada Norsolene disponible comercialmente.

Pueden incorporarse extendedores de cadena a la formulación de PSA para extender la longitud de cadena del oligómero. Los extendedores de cadena forman estructuras lineales entre puntos de reticulación. Extendedores de cadena preferidos para el uso en la formulación de PSA de la presente invención incluyen monoacrilato de etoxilato de nonilfenol (disponible de Henkel Corporation bajo la denominación PH 4003), acrilato de 2-fenoxietilo (disponible de Henkel Corporation bajo la denominación PH 4035), monoacrilato de etoxilato de fenol (disponible de Henkel Corporation bajo la denominación PH 4039) y acrilato de nonilfenol propoxilado (disponible de Henkel Corporation bajo la denominación RCC 12-960).

ES 2 280 239 T3

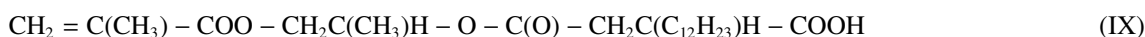
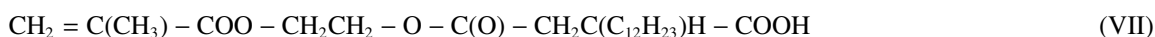
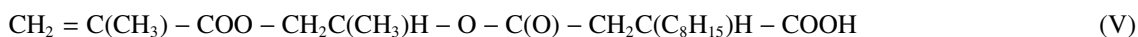
Los diluyentes reactivos se usan para disminuir la viscosidad de la formulación de PSA para facilitar la aplicación de la formulación a un sustrato a temperatura ambiente. Diluyentes reactivos incluyen una amplia variedad de monómeros polimerizables por radicales libres tales como: mono-acrilatos y -metacrilatos tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, un compuesto acrílico, acrilato de n-hexilo, acrilato de estearilo, acrilato de alilo, (met) acrilato de tetrahidrofurfuilo, acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de nonilfenol etoxilado, mezclas copolimerizables de monómeros acrilatados tales como los de la Patente de EE.UU. N° 4.652.274 y oligómeros acrilatados tales como los de la Patente de EE.UU. N° 4.642.126, ambas de las cuales se incorporan en la presente mediante referencia. Un diluyente reactivo preferido es monoacrilato de monometoxitripropilenglicol, disponible de Henkel Corporation bajo la denominación Photomer® 8061. También es útil un aducto de amina/diacrilato de tripropilenglicol reactivo disponible de Henkel Corporation bajo la denominación RCC 12-967.

La formulación de PSA de la presente invención incluye un nuevo promotor de la adhesión que incluye un compuesto que tiene la fórmula general:



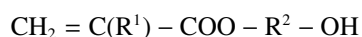
en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es un grupo alquileo substituido o no substituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alifáticos, cicloalifáticos o policicloalifáticos saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada que poseen de 1 a 20 átomos de carbono. En una modalidad preferida, al menos uno de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o R^8 es un grupo alifático insaturado. Octanilo y docenilo son ejemplos particularmente preferidos de substituyentes adecuados.

Promotores de la adhesión adecuados incluyen, por ejemplo, los compuestos que tienen las siguientes fórmulas:



Los promotores de la adhesión más preferidos incluyen el éster octenil-mono-{1-metil-2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]-1-metilefílico} de ácido butanodioico (Compuesto V, anteriormente); el éster dodecenil-mono-{1-metil-2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]-1-metilefílico} de ácido butanodioico (Compuesto IX, anteriormente); el éster octenil-mono-{2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]etílico} de ácido butanodioico (Compuesto III, anteriormente) y el éster dodecenil-mono-{2-[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]etílico} de ácido butanodioico (Compuesto VII, anteriormente).

El promotor de la adhesión de la presente invención puede sintetizarse haciendo reaccionar de manera convencional un éster hidroxialquílico de ácido (met)acrílico con, por ejemplo, un anhídrido cíclico substituido con alquilo, alquenilo o alquinilo tal como un anhídrido succínico substituido, o anhídrido glutárico substituido. Así, el éster hidroxialquílico de ácido (met)acrílico tiene la fórmula:

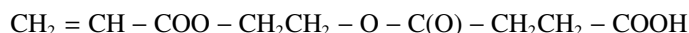


en la que R^1 es hidrógeno o metilo y R^2 es un grupo alquileo substituido o no substituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Grupos alquileo no substituidos preferidos incluyen, por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Un grupo alquileo substituido con metilo adecuado puede incluir, por ejemplo, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$. Ésteres de (met)acrilato de hidroxialquilo incluyen, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo. Anhídridos substituidos con alquilo, alquenilo y alquinilo adecuados son conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente.

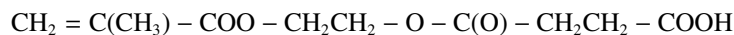
El promotor de la adhesión de la presente invención mejora ventajosamente tanto la resistencia al despegue como la pegajosidad. La Tabla II posterior indica una comparación de PSAs preparados a partir de formulaciones que incluyen

ES 2 280 239 T3

promotores de la adhesión de acuerdo con la fórmula I anterior en oposición a PSAs sin promotor de la adhesión o con promotores de la adhesión que carecen del grupo alifático de R³ o R⁴. En la Tabla II, el Compuesto A tiene la fórmula



y el Compuesto B tiene la fórmula



y, por lo tanto, ni el Compuesto A ni el Compuesto B están dentro del alcance de la presente invención. Los Compuestos II, III y VII están respectivamente de acuerdo con las fórmulas II, III y VII dadas anteriormente.

TABLA II

Características de PSAs que contienen diferentes promotores de la adhesión

Promotor de la Adhesión	Resistencia al Despegue (g/cm)	Pegajosidad del Bucle (g/cm ²)
Ninguno	800 (315 g/cm)	900 (140 g/cm ²)
Compuesto A	750-800 (295-315 g/cm)	900 (140 g/cm ²)
Compuesto B	800 (315 g/cm)	750-800 (116-124 g/cm ²)
Compuesto II	950 (1150 g/cm)	1150 (178 g/cm ²)
Compuesto III	1350 (532 g/cm)	1500 (283 g/cm ²)
Compuesto VII	1250 (492 g/cm)	1400 (217 g/cm ²)

Como puede observarse a partir de la Tabla II, los PSAs que contienen los Compuestos II, III y VIII de la presente invención se caracterizan por una resistencia al despegue al menos 18% mayor y una pegajosidad del bucle 27% mayor que PSAs que no contienen el promotor de la adhesión o los Compuestos A o B anteriores.

El curado de la formulación de PSA se efectúa mediante la exposición a una fuente de energía adecuada tal como, por ejemplo, calor, radiación ultravioleta (UV) o radiación de haz electrónico (EB). Si se usa radiación EB, la formulación de PSA no necesita un iniciador de la polimerización. Sin embargo, si se contemplan radiación UV o curado térmico, se requiere un fotoiniciador o iniciador térmico adecuado.

Fotoiniciadores adecuados para usar aquí incluyen 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, bencil-dimetil-cetal, 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, 3,6-bis-(2-metil-2-morfolinopropanonil)-9-butilcarbazol, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 2-clorotioxantona, 4-clorotioxantona, 2-isopropiltioxantona, 4-isopropiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etilbenzenometanamino, metildietanolamina, trietanolamina, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-n-butoxietilo y combinaciones de los mismos.

De los fotoiniciadores listados anteriormente los más preferidos son 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (disponible de Ciba-Geigy bajo la denominación Darocur 1173) y 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona (disponible de Ciba-Geigy bajo la denominación Irgacure 369).

Iniciadores térmicos incluyen peróxidos, hidroperóxidos, perésteres y compuestos diazoicos tales como, por ejemplo, peróxido de dibenzofilo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de benzofilo, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo y similares.

Un antioxidante adecuado para el uso en la presente invención es tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano, que está disponible de Ciba-Geigy Corporation bajo la denominación Irganox 1010.

Un estabilizante de la polimerización se añade preferiblemente para evitar la polimerización prematura de la formulación antes de la etapa de curado pretendida. La metiletilhidroquinona (MEHQ) es un estabilizante adecuado.

ES 2 280 239 T3

La formulación de PSA se elabora mezclando los componentes listados anteriormente en un recipiente adecuado.

La formulación preparada está en un estado fluido cuando está sin curar y se aplica mediante pulverización, pintado con brocha, inmersión (u otro método adecuado) a un sustrato adecuado, por ejemplo una tira de soporte para una cinta o etiqueta adhesiva. Los PSAs se usan, por ejemplo, en cinta correctora, cinta de embalaje, cintas de selladura, cintas transparentes, cintas médicas, notas autoadhesivas retirables y sobres y paquetes autosellantes, así como videodiscos digitales. Los sustratos a los que puede aplicarse el PSA incluyen papel, película polímera flexible, plásticos rígidos, metal (por ejemplo, papeles metalizados o láminas), productos cerámicos, vidrio y madera.

En el método de revestimiento, un sustrato de acuerdo con la invención, la formulación de PSA, que contiene opcionalmente un fotoiniciador, se aplica a la superficie del sustrato y subsiguientemente se expone a una fuente de radiación hasta que se forma sobre el sustrato una película polimerizada seca adherente. Fuentes de energía radiante apropiadas para iniciar el curado de las formulaciones se han descrito intensivamente en la literatura y son bien conocidas por los expertos en la técnica. Estas incluyen diversas fuentes de radiación en partículas y sin partículas que produce longitudes de onda generalmente menores que 700 nanómetros. Especialmente útil es la radiación actínica en el intervalo de 180-440 nm, que puede obtenerse convenientemente mediante el uso de una de varias fuentes ultravioleta disponibles comercialmente destinadas específicamente para este propósito. Estas incluyen lámparas de vapor de mercurio de baja, media y alta presión, láseres de He-Cd y Ar, lámparas de arco de xenón. Sistemas fotoiniciadores que tienen una sensibilidad correspondiente a la luz en esta banda de onda se incorporan normalmente en la formulación y durante la radiación conducen a la formación de especies reactivas capaces de iniciar la polimerización por radicales libres. De forma similar, la polimerización por radicales libres puede inducirse mediante la exposición de la formulación a un haz electrónico sin el uso de un fotoiniciador. Un equipo capaz de generar una cortina de electrones de energías entre 150 y 300 KeV es particularmente adecuado para este propósito y su uso es también documentado en la bibliografía.

Fuentes particularmente preferidas de radiación emiten radiación electromagnética predominantemente en la banda ultravioleta. Cuando se usa tal fuente, la composición polimerizable contiene preferiblemente un fotoiniciador susceptible a la radiación ultravioleta.

La cantidad de radiación necesaria para curar la composición dependerá por supuesto del ángulo de exposición a la radiación, el grosor del revestimiento que ha de aplicarse y la cantidad de grupos polimerizables en la composición de revestimiento, así como la presencia o ausencia de un catalizador iniciador de radicales libres. Para cualquier composición dada, la experimentación para determinar la cantidad de enlaces pi sensibles a radiación no curados después de la exposición a la fuente de radiación es el mejor método para determinar la cantidad y la duración de la radiación requerida. Típicamente, una fuente ultravioleta con una longitud de onda entre 20 y 420 nm (por ejemplo, una lámpara de arco de mercurio filtrada) se dirige a superficies revestidas soportadas en un sistema transportador que proporciona una velocidad de paso por la fuente ultravioleta apropiada para el perfil de absorción de radicación de la composición (perfil que está influenciado por el grado de curado deseado, el grosor del revestimiento que ha de curarse y la velocidad de polimerización de la composición).

La calidad del revestimiento de PSA resultante se determina mediante propiedades tales como la "adhesión frente al despegue", el "pegado rápido", la "pegajosidad de la bola rodante" y la "adhesión con cizallamiento".

La adhesión frente al despegue es la fuerza requerida para retirar una cinta piezosensible de un panel o su propio soporte a un ángulo y velocidad especificados. La adhesión frente al despegue puede medirse de acuerdo con el patrón de prueba Pressure Sensitive Tape Council PSTC-1.

El pegado rápido es aquella propiedad de una cinta piezosensible que hace que la cinta se adhiera a una superficie instantáneamente, sin usar presión externa para asegurar un contacto más a fondo. De acuerdo con la prueba estandarizada PSTC-5, el pegado rápido se mide como la fuerza que resiste el despegue de una cinta con un ángulo de 90° desde una superficie estándar sobre la que se ha aplicado sin otra presión que el peso de la propia cinta.

La prueba PSTC-6 de la pegajosidad de la bola rodante mide la pegajosidad de cinta adhesiva cuando la adhesión es insuficiente para dar una lectura usando el método de adhesión frente al despegue estándar.

La adhesión con cizallamiento se define como la fuerza requerida para separar la cinta piezosensible de una superficie plana estándar en una dirección paralela a la superficie a la que se ha fijado con una presión definida. De acuerdo con la prueba PSTC-7 estándar, la adhesión con cizallamiento se mide en términos del tiempo requerido para separar un área estándar de cinta de un panel de prueba bajo una carga estándar, o en términos de la distancia que se ha desplazado la cinta en un tiempo dado sobre un panel de prueba bajo una carga estándar.

Los siguientes Ejemplos posteriores se presentan con el propósito de ilustrar diversos aspectos de la presente invención. El siguiente Ejemplo Comparativo A ilustra una formulación de PSA que no incluye el promotor de la adhesión de la presente invención.

ES 2 280 239 T3

Ejemplo 1

Síntesis de Oligómero de Acrilato de Uretano

5 Una cantidad de 0,1 moles de prepolímero terminado en isocianato y 0,1 ml de laurato de dibutilestano se cargaron a un perol de vidrio de 500 ml. La mezcla se calentó a 70°C y se purgó aire a través de la mezcla de reacción y se añadió una solución de diol (0,05 moles) gota a gota mientras la mezcla se agitaba a 200 rpm. Después de una reacción de 2 horas, se añadió acrilato de hidroxietilo (0,1 moles) para proteger el isocianato residual y la temperatura del perol se incrementó hasta 77°C. Después de otras dos horas, se retiró una muestra para análisis. El resto se transfirió a una
10 botella y se almacenó en la oscuridad.

Ejemplo 2

Síntesis del Promotor de la Adhesión

15 Una cantidad de 61,43 gramos de metacrilato de hidroxietilo (HEMA) se mezcló con 0,11 g de metietilhidroquinona (MEHQ) y 0,375 g de trifenilfosfina (TPP). A esta mezcla se añadieron gota a gota a 94,50 g de anhídrido n-octenilsuccínico durante un período de 10 minutos. La temperatura de la mezcla se elevaba hasta 88°C durante la adición. Después de la adición la temperatura de la mezcla se elevaba hasta 100°C. Se pulverizó aire en la mezcla de reacción durante todo el transcurso de la reacción. Se recuperaba una cantidad de 150,3 g de producto total. El
20 producto tiene una viscosidad de 200 cps (0,2 Pa-s) (Brookfield, husillo N° 3) y una densidad de 1,03 g/ml.

Ejemplo 3

Síntesis del Promotor de la Adhesión

25 Una cantidad de 68,00 gramos de metacrilato de hidroxipropilo se mezcló con 0,11 g de MEHQ y 0,375 g de TPP. Se añadieron a esta mezcla 94,50 g de anhídrido n-octenilsuccínico durante un período de 10 minutos. La temperatura de la mezcla se elevaba hasta 88°C durante la adición. Después de la adición, la temperatura de la mezcla se elevaba hasta 100°C. Se pulverizó aire en la mezcla de reacción durante todo el transcurso de la reacción. Se recuperó una
30 cantidad de 161,0 g de producto total. El producto tenía una viscosidad de 300 cps (0,3 Pa-s) (Brookfield, husillo N° 3) y una densidad de 1,03 g/ml.

Ejemplo 4

Síntesis del Promotor de la Adhesión

35 Una cantidad de 36 gramos de metacrilato de hidroxipropilo se mezcló con 0,072 g de MEHQ y 0,26 g de TPP. Se añadieron a esta mezcla gota a gota 66,5 g de anhídrido n-dodecenilsuccínico durante un período de 10 minutos. La temperatura de la mezcla se elevaba hasta 88°C durante la adición. Después de la adición la temperatura de la mezcla se elevaba hasta 100°C. Se pulverizó aire en la mezcla de reacción durante todo el transcurso de la reacción.

Ejemplo 5

45 Se preparó una resina oligómera de uretano que incluía: ácido adípico/diol de poliéster de neopentilglicol/diisocianato de isoforona/acrilato de hidroxietilo.

El oligómero de uretano se preparó cargando ácido adípico y diol de poliéster de neopentilglicol en un matraz y pulverizando con N₂ mientras se calentaba hasta 65°C. Se añadió a continuación diisocianato de isoforona (IDPI) durante un período de 15 minutos. La temperatura de la reacción se elevó hasta 85°C durante 1 hora. La temperatura se disminuyó a continuación hasta 70°C y se añadió acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) durante un período de 10 minutos. La temperatura de la reacción se elevó a continuación hasta 90°C durante 1 hora 45 minutos. A continuación, una mezcla de reacción se enfrió hasta 80°C y a continuación se retiró del matraz y se almacenó. La resina resultante era un material viscoso teñido de amarillo claro, transparente, que tenía una viscosidad de 64.906 cps (64,9 Pa-s) (viscosímetro de Brookfield DVIII, husillo N° 34, 0,5 rpm a 60°C). El peso molecular medio en peso con respecto al peso molecular medio numérico (M_w) de la resina era 15.500 y la relación (M_w/M_n) del peso molecular medio en peso al peso molecular medio numérico (M_n) era 3,7.

60 La resina oligómera de uretano producida en este Ejemplo se denomina posteriormente aquí Resina de uretano A.

Ejemplo 6

Una formulación de PSA se preparó mezclando los siguientes componentes, en donde "phr" indica partes en peso por 100 partes en peso de polímero en la composición. El compuesto V, según se indica anteriormente, es el éster octenil-mono-{1-metil-2-[(2-metil-1-oxo-2-propen)oxi]-1-metiléflico} de ácido butanodioico:

ES 2 280 239 T3

Componente	Partes en peso
Resina de Uretano A (Ejemplo 5)	34
Diluyente Reactivo (Photomer 8061)	6
Promotor de la Adhesión (Compuesto V)	6
Extendedor de Cadena (PH 4003)	23
Aumentador de la Pegajosidad (Norsolene S-115)	20
Estabilizante (MEHQ)	0,1 phr
Antioxidante (Irganox 1010)	1
Fotoiniciador (Darocur 1173)	10

La formulación de PSA presente se aplicó a continuación a una película de polímero y se curó usando una bombilla UV F300SD a 7,62 m/min (25 pies/min) para fabricar una cinta de PSA. La cinta se probó a continuación con respecto a la resistencia al despegue usando PSTC-1, con respecto a la pegajosidad del bucle usando PSTC-5 y con respecto a la resistencia al cizallamiento usando procedimientos de prueba estándar PSTC-7.

El PSA curado exhibía las siguientes características:

Resistencia al Despegue 180	539 g/cm ² (1370 g/pulgada ²)
Pegajosidad de Bucle	220 g/cm ² (1420 g/pulgada ²)
Cizallamiento	1780 min.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación de PSA mezclando los siguientes componentes:

Componente	Partes en peso
Resina de Uretano A	37
Photomer 8061	6,5
Compuesto V	6,5
PH4003	24,8
Norsolene S-115	21,8
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1,2
Darocur 1173	2,2

La formulación se aplicó a una película de polímero y se curó de la misma manera que en el Ejemplo 6. La cinta de PSA se probó posteriormente de la misma manera que en el Ejemplo 6. El PSA curado exhibía las siguientes características:

Resistencia al Despegue 180	606 g/cm (1540 g/pulgada ²)
Pegajosidad de Bucle	1689 g/cm ² (1080 g/pulgada ²)
Cizallamiento	>10.000 min.

ES 2 280 239 T3

Ejemplo 8

Se preparó una formulación de PSA mezclando los siguientes componentes:

Componente	Partes en peso
Resina de Uretano A	35,5
Photomer 8061	6,3
Compuesto V	6,3
PH4003	23,8
Norsolene S-115	20,8
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1,0
Darocur 1173	6,3

La formulación se aplicó a una película de polímero y se curó de la misma manera que en el Ejemplo 6. La cinta de PSA se probó posteriormente de la misma manera que en el Ejemplo 6. El PSA curado exhibía las siguientes características:

Resistencia al Despegue 180	551 g/cm (1400 g/pulgada)
Pegajosidad de Bucle	232 g/cm ² (1440 g/pulgada ²)
Cizallamiento	5.660 min.

Ejemplo comparativo A

Se preparó una formulación de PSA mezclando los siguientes componentes, que no incluyen un promotor de la adhesión.

Componente	Partes en peso
Resina de Uretano A	34
Photomer 8061	6
PH4003	29
Norsolene S-115	20
MEHQ	0,1 phr
Irganox 1010	1
Darocur 1173	10

La formulación se aplicó a una película de polímero, se curó y se probó de la misma manera que en el Ejemplo 6. El PSA curado exhibía las siguientes características:

Resistencia al Despegue 180	292 g/cm(742 g/pulgada)
Pegajosidad de Bucle	134 g/cm ² (863 g/pulgada ²)
Cizallamiento	5.000 min.

ES 2 280 239 T3

Como puede observarse a partir de la Tabla III posterior, que resume los resultados de prueba de los Ejemplos 6, 7 y 8 y el presente Ejemplo Comparativo A, la incorporación del promotor de la adhesión de la presente invención a la formulación de PSA mejora significativamente las características del PSA curado, especialmente con respecto a la resistencia al despegue a 180° y la pegajosidad del bucle.

TABLA III

Ejemplo	Resistencia al Despegue (g/cm ²) [g/pulgada ²]	Pegajosidad del Bucle (g/cm ²) [g/pulgada ²]	Cizallamiento (min)
6	539 g/cm ² [1.370]	220 g/cm ² [1.420]	1,780
7	606 g/cm ² [1.540]	169 g/cm ² [1.080]	>10,000
8	551 g/cm ² [1.400]	232 g/cm ² [1.440]	5,660
Ej. Comp. A	299 g/cm [742]	134 g/cm ² [863]	5,000

Ejemplo comparativo B

Una cinta correctora de baja resistencia disponible comercialmente de Manco Co. se probó con respecto a la resistencia al despegue a 180° y la pegajosidad del bucle de acuerdo con los procedimientos de prueba del Ejemplo 6 anterior. La cinta correctora exhibía una resistencia al despegue de 326 g/cm (830 g/pulgada) y una pegajosidad del bucle de 68 g/cm² (440 g/pulgada²).

Ejemplo comparativo C

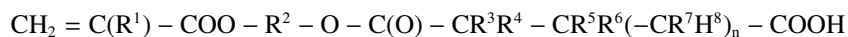
Una cinta de embalaje de alta resistencia disponible comercialmente de 3M Co. bajo la denominación Scotch® 3750 se probó con respecto a la resistencia al despegue a 180° y la pegajosidad del bucle de acuerdo con los procedimientos de prueba del Ejemplo 6 anterior. La cinta de embalaje exhibía una resistencia al despegue de 429 g/cm (1090 g/pulgada) y una pegajosidad del bucle de 194 g/cm² (1250 g/pulgada²). Como puede observarse, el PSA producido a partir de la formulación de la presente invención exhibía una resistencia al despegue y una pegajosidad del bucle superiores que el producto disponible comercialmente.

ES 2 280 239 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición formadora de polímero curable mediante energía, que comprende:

- 5 a) una resina oligómera insaturada; y
b) un compuesto de la fórmula general:



15 en la que R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 es un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alifático, cicloalifático o policicloalifático saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada que posee de 1 a 20 átomos de carbono, sometido a la condición de que al menos uno de los grupos R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 sea distinto de hidrógeno, y n es 0 ó 1.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R^1 es metilo.

20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R^2 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que $n = 0$ y uno de R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 o R^8 es $-\text{C}_8\text{H}_{15}$.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R^1 es hidrógeno y R^2 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

25 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R^1 es hidrógeno y R^2 es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$.

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R^1 es metilo y R^2 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

30 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R^1 es metilo y R^2 es $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que $n = 0$ y uno de R^3 , R^4 , R^5 o R^6 es $-\text{C}_{12}\text{H}_{23}$.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que R^1 es hidrógeno y R^2 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que R^1 es metilo y R^2 es $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$.

40 12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la resina oligómera es un acrilato de uretano aromático bifuncional.

13. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende adicionalmente un aumentador de la pegajosidad.

45 14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el aumentador de la pegajosidad es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en terpenos naturales, terpenos sintéticos, terpenos modificados con fenol, taloíl, colofonia de goma, colofonia de madera, ésteres glicéricos de colofonia, ésteres pentaeritritólicos de colofonia, polivinilciclohexano y poli(t-butilestireno).

50 15. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el aumentador de la pegajosidad es una resina hidrocarbonada.

16. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende adicionalmente un iniciador de la polimerización.

55 17. La composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el iniciador de la polimerización es un fotoiniciador seleccionado del grupo que consiste en 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, bencil-dimetil-cetal, 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolino-fenil)-butan-1-ona, 3,6-bis-(2-metil-2-morfolinopropanonil)-9-butilcarbazol, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 2-clorotioxantona, 4-clorotioxantona, 2-isopropiltioxantona, 4-isopropiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 2,4-dietiltioxantona, cloruro de 4-benzoil-N,N-dimetil-N-[2-(1-oxo-2-propenil)oxi]etilbencenometanamino, metildietanolamina, trietanolamina, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(dimetilamino)benzoato de 2-n-butoxi etilo y combinaciones de los mismos.

18. Un adhesivo piezosensible formado sometiendo la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 a una dosis curadora de polímero de radiación curadora de polímero.

ES 2 280 239 T3

19. El adhesivo piezosensible de acuerdo con la reivindicación 18, en el que la radiación curadora de polímero es radiación ultravioleta.

5 20. Un artículo adherible que comprende un substrato y, unido a dicho substrato, el adhesivo piezosensible de acuerdo con la reivindicación 18.

21. El artículo adherible de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho substrato comprende un material seleccionado del grupo que consiste en papel, película de polímero, metal, material cerámico, vidrio y madera.

10 22. El artículo adherible de acuerdo con la reivindicación 20, en donde el artículo adherible tiene una resistencia al despegue de al menos 539,37 g/cm (1.370 g/pulgada).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65