



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 052**

51 Int. Cl.:
C09J 7/00 (2006.01)
C09J 153/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03775329 .0**
86 Fecha de presentación : **11.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1572822**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Artículo adhesivo.**

30 Prioridad: **05.12.2002 DE 102 56 782**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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

72 Inventor/es: **Dollase, Thilo y**
Husemann, Marc

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

DESCRIPCIÓN

Artículo adhesivo.

5 La presente invención se refiere a un artículo adhesivo que consta de un soporte en forma de cinta o de hoja, que está revestido al menos parcialmente por un lado de una composición adhesiva sensible a la presión a base de poliacrilato así como a los bloques correspondientes de estos artículos.

10 Las composiciones adhesivas se caracterizan por una característica especial. Contrariamente a las sustancias adhesivas que contienen disolvente suelen ser adherentes durante largo tiempo y se adhieren a una multitud de superficies con un simple contacto y sin aplicar una gran presión. Mediante la avanzada industrialización y la ventaja de la adherencia inherente frente a sustancias adhesivas convencionales se emplean composiciones adhesivas en un número cada día mayor para las distintas cintas autoadhesivas. Una tecnología conocida ya desde los años ochenta en la industria del automóvil es el proceso de pintado que utiliza tiras de enmascaramiento de papel adherentes. Requisitos muy diferentes pueden conseguirse por un lado mediante el soporte de papel y por otro lado mediante la composición adhesiva. 15 Las composiciones adhesivas apropiadas son, por ejemplo, los poliacrilatos, los sistemas basados en caucho natural o en caucho sintético. Cada sistema de adherencia tiene sus ventajas e inconvenientes característicos. Los poliacrilatos son muy estables en distintas condiciones ambientales y se pueden emplear en un amplio campo de temperaturas tras su reticulación. Las composiciones adhesivas a base de caucho natural son muy económicas y las composiciones adhesivas a base de caucho sintético presentan una fuerza de adherencia y una pegajosidad muy elevadas. 20

Una aplicación muy extendida corresponde a las notas adhesivas, que se despegan por ejemplo del papel sin dejar residuo tras su adherencia y sin romperse. Estas tiras de papel se conocen desde hace unos 25 años. Para lograr dicha adherencia se requieren unas composiciones adhesivas especiales. En la DE 23 27 452 se han descrito unos polimerizados nacarados o perlados, que confieren dicha propiedad a un sistema autoadhesivo. Estos polimerizados perlados contienen, sin embargo, emulgentes que reducen claramente la resistencia al agua de la composición adhesiva. Esto representa un problema en particular cuando la humedad del aire es muy elevada. Además en un proceso de producción el agua evaporada tras el secado se contamina con monómeros residuales lo que de nuevo trae consigo un costoso proceso de purificación. 25

30 Otra posibilidad para la fabricación de las notas adhesivas consiste en reducir la fuerza adhesiva dejando salir esporádicamente la composición adhesiva. Dicha “estructuración” de la composición adhesiva puede conseguirse, por ejemplo, mediante una impresión por serigrafía de la composición adhesiva de acrilato sobre el sustrato. De ese modo se reduce el área o superficie de adherencia y la fuerza de adherencia, de manera que esta nota adhesiva se puede despegar de nuevo si dejar residuo alguno. El inconveniente de este procedimiento son las costosas instalaciones de producción frente a la aplicación convencional en toda la superficie. Para la fabricación de composiciones adhesivas convencionales se necesita por tanto, tanto hoy como ayer, un método de aplicación en toda la superficie, de manera que exista una necesidad de composiciones adhesivas de aplicación en toda la superficie para que un artículo se pueda despegar fácilmente y sin dejar residuos. 35

40 El cometido de la invención consiste pues en disponer de un artículo adhesivo completamente despegable sin dejar residuos, en particular en forma de hojas adhesivas para bloques de notas, que no presente los inconvenientes de la tecnología actual.

45 Para solucionar este cometido se ha previsto que se utilice una composición adhesiva del tipo mencionado al principio en un artículo adhesivo, que contenga al menos un copolímero de bloque de poliacrilato, que presente una secuencia de bloques de polímero duros (P(A)) con una temperatura de transición vítrea no superior a 10°C y de bloques de polímero (P(B)) con una temperatura de transición vítrea no inferior a 10°C. Otras configuraciones del artículo adhesivo conforme a la invención se caracterizan en las subreivindicaciones.

50 Los porcentajes en peso de los copolímeros de bloque deberían equivaler a un total de como mínimo un 50% de la composición adhesiva.

Sorprendentemente y algo no previsto por el experto ha sido descubrir que la composición adhesiva empleada conforme a la invención se puede aplicar en un proceso y crea una microestructuración propiamente dicha gracias a una autoorganización. Con ello se originan los dominios “duros”, que se forman mediante los bloques de polímeros con una temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento baja (T_0), la formación de zonas apenas no adherentes, y los dominios “blandos”, que se configuran mediante los bloques de polímeros con una temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento (T_G) elevada, la formación de zonas mínimamente adherentes. Mediante esta microestructuración se cumplen los requisitos de una fuerza adherente mínima y de una capacidad de despegado completa unida a ella, que es lo que se precisa para las notas adhesivas. 55 60

Los copolímeros de bloque empleados conforme a la invención se caracterizan por una secuencia de bloques poliméricos “duros” (P(A) o P(A/C)) con una temperatura de transición vítrea/reblandecimiento baja y unos bloques de polímero “blandos” (P(B) ó P(B/D)) con una temperatura de transición vítrea/reblandecimiento elevada, donde los copolímeros de bloque presentan preferiblemente al menos una estructura de copolímero de tres bloques (P(A)-P(B)-P(A) y/o P(B)-P(A)-P(B)), de manera que P(A) puede ser sustituido por P(A/C) y/o P(B) por P(B/D). P(A/C) y P(B/D) se caracterizan por unos bloques poliméricos donde el copolímero es A y C o bien B y D. A continuación se representan a modo de ejemplo unas configuraciones preferidas. 65

ES 2 273 052 T3

Como composiciones adhesivas se pueden emplear, por ejemplo, aquellas composiciones a base de copolímeros de bloque del tipo general P(B)-P(A/C)-P(B), en las cuales cada copolímero de bloque consta de un bloque de copolímero central P(A/C) y dos bloques de polímero terminales p(B), de manera que

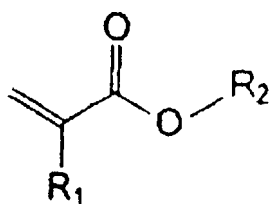
- P(A/C) representa un copolímero de los monómeros A y C, donde P(A/C) posee una temperatura de reblandecimiento/transición vítrea inferior a 10°C, preferiblemente de 0°C hasta -80°C, donde el componente C posee preferiblemente al menos un grupo funcional, que se comporta de forma inerte en una reacción de polimerización radical y que sirve para aumentar la coherencia del copolímero de bloque.
- P(B) representa un polímero de los monómeros B, donde P(B) posee una temperatura de reblandecimiento/transición vítrea inferior a 10°C, preferiblemente entre 20 y 175°C,
- El bloque polimérico P(B) es insoluble en el bloque de copolímero P(A/C) y los bloques P(B) y P(A/C) son inmiscibles.

Por temperatura de reblandecimiento se debe entender aquí una temperatura de transición vítrea para sistemas amorfos y una temperatura de fusión en polímeros semicristalinos. Las temperaturas que aquí se indican corresponden a las que se obtienen de los experimentos casi estacionarios, como por ejemplo DSC.

Por tanto en el caso más favorable el efecto que incrementa la cohesión del copolímero P(A/C) puede ser provocado por los enlaces entre cada uno de los copolímeros de bloque P(B)-P(A/C)-P(B), de manera que los grupos funcionales que están enlazados preferiblemente al componente C de una macromolécula del copolímero de bloque interactúan con como mínimo otra macromolécula de copolímero de bloque. De una forma especialmente preferida el grupo funcional del componente C promueve el incremento de la cohesión por medio de las interacciones dipolo-dipolo y/o los enlaces de puentes de hidrógeno. El grupo funcional del componente C especialmente preferido es un grupo de ácido carboxílico, un grupo hidroxilo o un grupo Pert-butilo. Además se emplea preferiblemente como componente C al menos un compuesto del grupo siguiente: ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, tert-butilacrilato, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, acrilamida, como por ejemplo, N-tert-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida o bien dimetilacrilamida y anhídrido de ácido maleico.

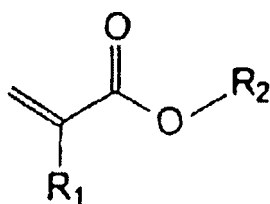
Los grupos funcionales del componente C pueden ser grupos capaces de la reticulación, preferiblemente grupos insaturados que son capaces de una reticulación por radiación química, de manera que es preferible una reticulación ocasionada por una radiación UV o bien por una irradiación con rayos de electrones. Resulta que lo más ventajoso es que el grupo funcional del componente C capaz de la reticulación sea un radical alquilo insaturado con 3 hasta 8 átomos de carbono, que presente al menos un doble enlace C-C. Además se prefiere que el grupo funcional del componente C capaz de la reticulación sea aquel grupo que pueda dar lugar a una reacción de reticulación por la influencia de la energía térmica. Se eligen preferiblemente los grupos funcionales de componente C como el grupo hidroxilo-, carboxi-, epoxi, amida ácido, isocianato o amino.

Como monómeros para el componente C se puede emplear al menos un compuesto de la fórmula general siguiente



donde $R_1 = H$ o CH_3 y $-OR_2$ equivale o contiene el grupo funcional conforme a una de las reivindicaciones anteriores, empleándose como componente C al menos un compuesto. De manera que el componente C se elige de forma que la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea del bloque de copolímero p(A/C) disminuye a $T_g < 0^\circ C$

Como componente A se emplea preferiblemente al menos un compuesto de la fórmula general siguiente



donde $R_1 = H$ ó CH_3 y R_2 se elige del grupo de los alquilos saturados, ramificados o no ramificados, con 4-14 átomos de carbono.

ES 2 273 052 T3

Como componente B se eligen preferiblemente los monómeros de manera que los bloques poliméricos P(B) formados sean capaces de configurar una estructura de dominios bifásica con los bloques de copolímero P(A/C). La parte de bloque polimérico P(B) se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 60% en peso, en particular entre el 15 y el 40% en peso del copolímero de bloque total.

Además el porcentaje en peso del componente C en relación al componente A se sitúa preferiblemente entre 0,1 y 20, en especial entre 0,5 y 5.

Otra composición adhesiva que se puede emplear preferiblemente en el sentido de la invención se basa en copolímeros de bloque del tipo general P(A)-P(B)-P(A) o del tipo P(A/C)-P(B)-P(A/C), donde cada copolímero de bloque consta de un bloque copolimérico medio P(B) y dos bloques copoliméricos terminales P(A) o P(A/C) y se caracteriza por que

- P(A) representa un polímero que consta de como mínimo un monómero A, donde P(A) posee una temperatura de transición vítrea/reblandecimiento de 0°C o inferior, o bien P(A/C) representa un copolímero de los monómeros A y C, donde P(A/C) representa un copolímero de los monómeros A y C, de manera que P(A/C) posee una temperatura de transición vítrea/reblandecimiento de 0°C o inferior, por lo que el componente C posee preferiblemente al menos un grupo funcional, que se comporta de forma inerte en su reacción de polimerización radical, y que sirve para aumentar la cohesión del copolímero de bloque,
- P(B) representa un polímero de al menos un monómero B, donde P(B) posee una temperatura de reblandecimiento/transición vítrea de 20°C o superior,
- El bloque copolimérico P(B) es insoluble en el bloque copolimérico P(A) o P(A/C), de forma que los bloques P(B) y P(A) no son miscibles.

El componente C contiene preferiblemente al menos un grupo funcional, que se comporta de forma inerte en una reacción de polimerización radical, y que sirve para el incremento de la cohesión del copolímero de bloque; en particular, mediante enlaces entre los distintos copolímeros de bloque, donde el grupo funcional del componente C de una macromolécula de copolímero de bloque interacciona con al menos otra macromolécula de copolímero de bloque; en particular a través de una reacción de reticulación. Este grupo funcional que incrementará la cohesión puede ser preferiblemente un grupo hidroxilo, carboxi, epoxi, amida ácida, isocianato o un grupo amino, un grupo que contiene un fotoiniciador para la reticulación UV o un grupo insaturado.

Además el bloque P(A) o P(A/C) posee una temperatura de reblandecimiento o de transición vítrea entre -80°C y 0°C y/o el bloque P(B) una temperatura de reblandecimiento/transición vítrea entre 25°C y 180°C.

El porcentaje de bloques copoliméricos P(B) se sitúa preferiblemente entre el 10 y el 60%, en particular entre el 15 y el 50% de todo el copolímero de bloque.

En el caso más favorable el porcentaje en peso del componente C se encuentra en una relación respecto al componente A entre 0,1 y 20, en particular entre 0,5 y 10.

Otra composición adhesiva que se emplea preferiblemente es aquella a base de copolímeros de bloque del tipo general P(B/D)-P(A)-P(B/D), donde cada copolímero de bloque consta de un bloque de copolímeros P(A) central y dos bloques de polímeros terminales P(B/D), y se caracteriza por que

- P(A) representa un polímero de monómeros A, que posee una temperatura de transición vítrea/reblandecimiento de 0°C hasta -80°C, de manera que el componente A puede englobar uno o varios monómeros y donde la temperatura de transición vítrea/reblandecimiento del bloque P(A) es inferior a 0°C
- P(B/D) representa un polímero de al menos dos monómeros B y D, de manera que el bloque P(B/D) posee una temperatura de reblandecimiento/transición vítrea de 20°C hasta 175°C, y el componente D contiene al menos un grupo funcional capacitado para la reticulación,
- El bloque copolimérico P(A) es insoluble en el bloque copolimérico P(B/D), los bloques P(A) y P(B/D) no son miscibles.

Por lo que es preferible que el grupo funcional del componente D capacitado para la reticulación sea un grupo insaturado, que preferiblemente sea capaz de una reticulación por radiación química, en particular una reticulación que sea ocasionada por una radiación UV o por una irradiación con rayos de electrones. Este puede ser un radical alquilo insaturado que presente al menos un doble enlace C-C. El grupo funcional del componente D capaz de la reticulación puede ser preferiblemente aquel grupo que sea capaz de una reacción de reticulación debido a la influencia de la energía térmica. Como grupo funcional de componente D se podrá elegir preferiblemente un grupo hidroxilo, carboxi, epoxi, amida ácida, isocianato o amino.

Como componente D se empleará al menos un compuesto en un ejemplo preferido que reduzca la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea del bloque de copolímero P(B/D) a $T_g > 20^\circ\text{C}$.

ES 2 273 052 T3

Como componentes B y D se elegirán preferiblemente los monómeros que llevarán a que el bloque P(B/D) sea capaz de configurar una estructura de dominios bifásica con el bloque de copolímero P(A), de manera que B y D puedan ser idénticos.

- 5 El porcentaje de bloques de polímero P(B/D) se sitúa preferiblemente entre un 10 y un 60% en peso, en particular entre un 15 y un 40% en peso del copolímero de bloque total. Además el porcentaje en peso de componente D en relación al componente B reside preferiblemente entre 0,1 y 20, en particular entre 0,5 y 5.

- 10 Los copolímeros de bloque de acrilato empleados en la invención se encuentran orientados. De ahí que las composiciones adhesivas obtenidas posean una dirección de preferencia, de manera que en la dirección de preferencia el índice de refracción medido n_{MD} sea mayor que el índice de refracción n_{CD} medido en una dirección o sentido perpendicular a la dirección de preferencia.

- 15 En particular la diferencia $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ corresponde al menos a 1.10^{-5} . Además la composición adhesiva presenta una contracción de al menos un 5%, que se mide del modo siguiente:

- 20 La composición adhesiva procedente de la masa fundida recubrirá un papel siliconado. Paralelamente al sentido de revestimiento de la masa fundida se cortarán unas tiras de al menos 30 mm de ancho y 20 cm de longitud. En las aplicaciones de masa se laminarán 3 tiras de 130 g/m², 8 tiras de 50 g/m² respectivamente, para obtener grosores de capa comparables. El cuerpo o la estructura así obtenida se corta exactamente en un ancho de 20 mm y en los finales respectivos se recubre de tiras de papel a una distancia de 15 cm. La base o cuerpo de prueba preparada de esta forma se suspenderá en vertical a temperatura ambiente y se realizará el cambio de la longitud con el paso del tiempo hasta que ya no se constate ninguna contracción adicional de la muestra. Las longitudes de partida reducidas en el valor final se refieren entonces a la longitud de partida como una contracción de retroceso expresada en un porcentaje.

- 25 Mediante la orientación puede reducirse de nuevo la fuerza de adherencia y por tanto puede mejorar la reversibilidad del producto encontrado.

- Se describe la estructura de al menos un copolímero de bloque a través de una o de varias de las fórmulas siguientes:

- 30
$$P(B)-P(A)-P(B) \quad (I)$$

- $$P(A)-P(B)-P(A)-P(B)-P(A) \quad (II)$$

- 35
$$[P(A)-P(B)]_n X \quad (III)$$

- $$[P(A)-P(B)]_n X [P(B)]_m \quad (IV)$$

- 40 de manera que $n=3$ hasta 12, $m=3$ hasta 12 y X representa un campo de ramificación multifuncional

- de manera que los bloques poliméricos P(B) independientemente uno de otro, representan bloques de homopolímeros o copolímeros de los monómeros B, de forma que los bloques de polímeros P(B) presentan una temperatura de reblandecimiento entre +20°C y +175°C,

- 45 y de manera que los bloques poliméricos P(A), independientemente uno de otro, representan bloques de homopolímeros o copolímeros de los monómeros A, de forma que los bloques de polímeros P(A) presentan una temperatura de reblandecimiento entre -130°C hasta +10°C.

- 50 Un copolímero de bloque presenta al menos preferiblemente una estructura simétrica del tipo en que la longitud de cadena y/o la estructura química presentan bloques poliméricos idénticos P(B) y/o bloques poliméricos P(A) idénticos.

- En una configuración preferida de las composiciones adhesivas empleadas conforme a la invención, estas presentan un comportamiento de tracción/estiramiento distinto en un sentido longitudinal y transversal.

- 55 Resulta una ventaja que al menos un copolímero de bloque presente uno o varios de los criterios siguientes:

- una masa molar M_n entre 25.000 y 600.000 g/mol, preferiblemente entre 30.000 y 400.000 g/mol, en particular entre 50.000 y 300.000 g/mol,
- 60 - una polidispersidad $D = M_w/M_n$ no superior a 3,
- un porcentaje en bloques poliméricos P(B) entre un 5 y un 49% en peso, preferiblemente entre un 7,5 y un 35% en peso, en particular entre un 10 y un 30% en peso, respecto a la composición de copolímeros tribloque
- 65 - una o varias cadenas laterales injertadas.

ES 2 273 052 T3

En particular la relación de las longitudes de las cadenas de los bloques poliméricos P(B) respecto a las de los bloques poliméricos P(A) se elegirán de manera que los bloques poliméricos P(B) se presenten como fase dispersa ("dominios") en una matriz continua de bloques poliméricos P(A), en particular como dominios en forma de bolitas o dominios en forma de cilindros o bolitas deformadas.

Así se puede emplear una mezcla polimérica de varios copolímeros de bloque que corresponda a las configuraciones mencionadas, además de una mezcla de uno o varios copolímeros de bloque que corresponda a las configuraciones mencionadas con al menos un copolímero dibloque P(B)-P(A),

- de manera que los bloques poliméricos P(B) independientemente uno de otro, representan bloques de homopolímeros o copolímeros de los monómeros B, de forma que los bloques de polímeros P(B) presenten una temperatura de reblandecimiento entre +20°C y +175°C,

- y de manera que los bloques poliméricos P(A), independientemente uno de otro, representen bloques de homopolímeros o copolímeros de los monómeros A, de forma que los bloques de polímeros P(A) presenten una temperatura de reblandecimiento entre -130°C y +10°C, y/o con al menos un polímero P'(B) y/o P'(A),

- de forma que los polímeros P'(B) representan homo- y copolímeros de los monómeros B, donde los polímeros P'(B) presentan una temperatura de reblandecimiento entre +20°C y +175°C,

- de forma que los polímeros P'(A) representan homo- y copolímeros de los monómeros A, donde los polímeros P'(A) presentan respectivamente una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de -130°C hasta +10°C.

Además sorprendentemente en el campo de la invención se emplea una mezcla de al menos dos componentes K1 y K2, cada componente de ellos basado al menos en un copolímero de bloque P1 o bien P2,

- de forma que al menos un copolímero de bloque P1 del componente K1 presenta al menos la unidad P (B1)-P(A1)-P(B1) de al menos un bloque polimérico P(A1) y al menos dos bloques poliméricos P(B1), de manera que

o P(B1) representa a los bloques de homopolímeros o copolímeros de los monómeros B1, donde los bloques poliméricos P(B1) presentan respectivamente una temperatura de reblandecimiento entre +20°C y +175°C,

o P(A1) representa un bloque de homopolímeros o copolímeros de los monómeros A1, de forma que el bloque polimérico P(A1) presenta una temperatura de reblandecimiento entre -130°C y +10°C,

o Los bloques poliméricos P(B1) y P(A1) no son miscibles de forma homogénea unos con otros

- de forma que al menos un copolímero de bloque P2 del componente K2 presenta al menos la unidad P (A2)-P(B2)-P(A2) de al menos un bloque polimérico P(B2) y al menos dos bloques poliméricos P(A2), y donde

o P(B2) representa un bloque de homopolímero o copolímero de los monómeros B2, donde los bloques poliméricos P(B2) presentan respectivamente una temperatura de reblandecimiento entre +20°C y +175°C,

o P(A2) representa un bloque de homopolímeros o copolímeros de los monómeros A2, de forma que el bloque polimérico P(A2) presenta una temperatura de reblandecimiento entre -130°C y +10°C,

o Los bloques poliméricos P(B2) y P(A2) no son miscibles de forma homogénea unos con otros

- y donde la mezcla forma un sistema al menos bifásico.

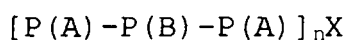
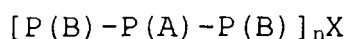
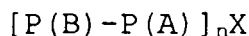
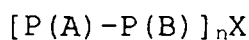
Preferiblemente el cociente V de las cantidades empleadas en la mezcla m_{K2} del componente K2 respecto a la cantidad m_{K1} del componente K1 empleada en la mezcla es de hasta 250 partes en peso K2 a 100 partes en peso K1, es decir, $V = m_{K2}/m_{K1} \leq 2,5$.

Preferiblemente, los bloques P(B1) son compatibles con los bloques P(B2) y/o sus polímeros correspondientes P'(B1) con P'(B2) y/o los bloques P(A1) con los bloques P(A2) y/o sus polímeros correspondientes P'(A1) con P'(A2). Además los bloques poliméricos P(B1) y los bloques poliméricos P(B2) y/o los bloques poliméricos P(A1) y los bloques poliméricos P(A2) poseen una composición idéntica de homo- y/o copolímeros.

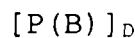
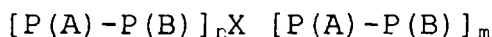
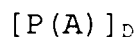
Resulta ventajoso que la longitud de cadena media LA2 de los bloques poliméricos P(A2) del copolímero de bloque P2 no exceda la longitud de cadena media LA1 del bloque polimérico P(A1) del copolímero de bloque P1, de manera que preferiblemente LA2 al menos sea un 10% inferior a LA1, más preferiblemente LA2 sea al menos un 20% menor que LA1.

Además es una ventaja que los bloques poliméricos $P(B_i)$ ($i=1,2,\dots$) se presenten como fases dispersas ("dominios" en una matriz continua de bloques poliméricos $P(A_i)$ en particular como dominios en forma de bolitas o dominios en forma de cilindros o bolitas deformadas, de manera que este estado se consiga en particular mediante el ajuste del cociente V_{L_i} de las longitudes de cadena medias L_{B_i} de los bloques poliméricos $P(B_i)$ con respecto a las longitudes de cadena medias L_{A_i} de los bloques poliméricos $P(A_i)$ de los copolímeros de bloque P_i , todo ello mediante el ajuste del cociente V_{L_1} del copolímero de bloque P_1 .

Además de las composiciones adhesivas especialmente adecuadas vale la pena mencionar aquellas que presentan estructuras tipo estrella, que corresponden a



O en general

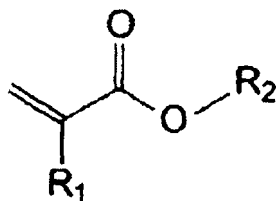


Donde m, n, p, q , independientemente uno de otro, $= 0, 1, 2, 3, \dots$ y X representa una unidad de ramificación multifuncional, es decir un elemento de estructura química, al que se unirán varios brazos poliméricos.

Por tanto pueden existir también varias unidades de ramificación en los polímeros.

Como monómeros A para los bloques de copolímeros $P(A)$ y/o $P(A/C)$ de la composición adhesiva empleada conforme a la invención se emplean preferiblemente los monómeros de acrílo o vinilo, en particular los que reducen la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea del bloque de copolímero $P(A/C)$ -incluso en combinación con el monómero C - a menos de 10°C , muy especialmente a menos de 0°C .

De un modo especialmente preferido para la composición adhesiva conforme a la invención se emplean como componente A uno o varios compuestos, que se pueden describir mediante la fórmula siguiente.



Por tanto si $R_1 = \text{H}$ o CH_3 , el radical R_2 se elige del grupo de grupos de alquilo ramificados o no ramificados, saturados, con 4 hasta 14 átomos de carbono.

Los monómeros de acrílo, que se emplean preferiblemente para la composición adhesiva conforme a la invención como componente A , engloban el éster de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo que constan de 4 hasta 14 átomos de C , preferiblemente 4 hasta 9 átomos de C . Ejemplos específicos pero no limitantes son el acrilato de n -butilo, acrilato de n -pentilo, acrilato de n -hexilo, acrilato de n -heptilo, acrilato de n -octilo, acrilato de n -nonilo y sus isómeros ramificados, como, por ejemplo, el acrilato de 2-etilhexilo.

ES 2 273 052 T3

Se emplean además de forma opcional como monómeros A los monómeros de vinilo de los grupos siguientes:

Ester de vinilo, éter de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos aromáticos y heterociclos en la posición α .

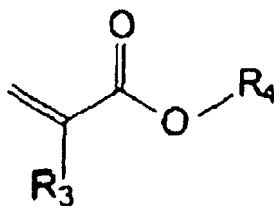
Se mencionan aquí algunos ejemplos no excluyentes: acetato de vinilo, formamida de vinilo, piridina de vinilo, éter de etilvinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo.

Los monómeros B para los bloques de copolímero P(B) y/o P(B/D) de las composiciones adhesivas empleadas conforme a la invención se eligen preferiblemente de manera que los bloques resultantes P(B) y/o P(B/D) sean capaces de configurar una estructura de dominios bifásica con los bloques de copolímero P(A) y/o P(A/C). El requisito para ello es la no miscibilidad de los bloques P(B) o P(B/D) con los bloques P(A) o P(A/C). En la estructura de dominios de 2 fases se configuran zonas o regiones en las cuales se mezclan los bloques de diferentes cadenas (y si se diera el caso de cadenas iguales) de un y del mismo tipo de monómeros. Estos dominios mencionados se incluyen en una matriz de bloques de otros tipos de monómeros. Como característica una estructura de dominio de 2 fases de este tipo posee dos temperaturas de reblandecimiento/transición vítrea.

Con la configuración de dos fases de diferentes características se obtienen elementos duros de volumen además de elementos blandos de volumen.

Los ejemplos preferidos para los compuestos, que se emplean como componentes B, son los productos aromáticos de vinilo, los metacrilatos de metilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilatos de isobornilo. Los ejemplos especialmente preferidos para los componentes B son el metacrilato de metilo y el estireno.

Como monómeros C se emplean preferiblemente los monómeros de acrílo o los monómeros de vinilo, que reducen la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea del bloque de copolímero P(A/C) -incluso en combinación con el monómero A- a menos de 0°C. En una variante preferida del método conforme a la invención se emplean los monómeros de acrílo, en particular los de la fórmula general siguiente:



donde R₃=H o bien CH₃ y el radical -OR₄ equivale o contiene al grupo funcional para incrementar la cohesión de la composición adhesiva.

Ejemplos de los componentes C son el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de t-butilo, alcohol de alilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, acrilato de benzoina, benzofenona acrilada, acrilamidas (como por ejemplo N-t-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, dimetilacrilamida) y metacrilato de gliceridilo, de forma que esta lista no sea excluyente.

Se eligen preferiblemente:

a) para propiedades de formación de interacciones dipolo-dipolo y/o puentes de hidrógeno:

ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico pero también acetato de hidroxietilo, acetato de hidroxipropilo, alcohol de alilo, acrilamidas, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo

b) para la reticulación con una irradiación rica en energía: acrilato de benzoina, benzofenona acrilada

c) para la reticulación térmica:

acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol de alilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, pero también todas las acrilamidas.

Con acrilato de t-butilo y por ejemplo acrilato de estearilo se produce un incremento adicional de la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea. Estos polímeros resultantes presentan un elevado peso molecular y una movilidad limitada.

Como monómeros D se emplean de forma preferida los monómeros de acrílico o de vinilo, que disminuyen la temperatura de reblandecimiento/transición vítrea del bloque de copolímero P(A/C) -incluso en combinación con el monómero A- a más de 20°C.

5 Los ejemplos especialmente preferidos para el componente C son los fotoiniciadores acrilados, como por ejemplo, el acrilato de benzoina o la benzofenona acrilada, el metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol alilo, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de gliceridilo, de manera que esta lista no es excluyente.

10 La polimerización puede realizarse conforme a uno de los métodos conocidos o bien modificando uno de los métodos conocidos, en particular mediante la polimerización convencional radical y/o a través de una polimerización radical controlada; esta última se caracteriza por la presencia de los reactivos de control adecuados.

15 Para la fabricación de los copolímeros de bloque se pueden emplear en principio todas las polimerizaciones que transcurren de forma controlada o viva, incluso combinaciones de diferentes métodos de polimerización controlada. Aquí se mencionan, por ejemplo, sin reivindicar una integridad, además de la polimerización aniónica la polimerización ATRP, la polimerización nitróxido/TEMPO o más preferiblemente el proceso RAFT, es decir en particular aquellos métodos que permiten un control de las longitudes del bloque, de la arquitectura del polímero o incluso pero no necesariamente de la tacticidad de la cadena polimérica.

20 Las polimerizaciones radicales pueden llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y/o disolventes orgánicos con agua o en una sustancia. Se prefiere el empleo de la menor cantidad de disolvente que sea posible. El tiempo o periodo de polimerización para los procesos radicales -según el volumen y la temperatura- corresponde típicamente al intervalo entre 4 y 72 h.

25 En la polimerización de disolventes se emplean como disolventes preferiblemente ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como el acetato de etilo), hidrocarburos de carbono alifáticos (como el n-hexano, n-heptano o ciclohexano), cetonas (como la acetona o metiletilcetona), benzina de límite de ebullición, disolventes aromáticos como el tolueno o xileno o mezclas de los disolventes anteriormente mencionados. Para la polimerización en medios acuosos o bien mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se emplearán preferiblemente emulgentes y estabilizadores para la polimerización.

30 Además preferiblemente puede fabricarse el copolímero de bloque empleado conforme a la invención en una polimerización aniónica. Para ello se emplearán como medio de reacción preferiblemente disolventes inertes, como por ejemplo hidrocarburos de carbono alifáticos y cicloalifáticos, o bien hidrocarburos de carbono aromáticos.

35 El polímero vivo se representa en general por la estructura $P_L(A)-Me$, donde Me es un metal del grupo I, como por ejemplo, litio, sodio o potasio y $P_L(A)$ es un bloque polimérico creciente de monómeros A. La masa molar del bloque polimérico que se va a crear se obtiene por el cociente de la concentración de iniciador respecto a la concentración de monómero. Para construir la estructura de bloque se dan inicialmente los monómeros A para construir un bloque polimérico P(A), luego a continuación se une un bloque polimérico P(B) mediante la adición del monómero B y seguidamente mediante una nueva adición de monómeros A se polimeriza otro bloque polimérico P(A), de manera que se forma un copolímero tribloque P(A)-P(B)-P(A). Alternativamente se puede acoplar un P(A)-P(B)-M mediante un compuesto difuncional adecuado. De esta forma también se puede acceder a copolímeros de bloque en estrella $(P(B)-P(A))_n$. Como iniciadores de la polimerización adecuados se destacan, por ejemplo, el litio de n-propilo, litio de n-butilo, litio de sec-butilo, litio de 2-naftilo, litio de ciclohexilo o bien litio de octilo, de forma que esta lista no es completa. Además se conocen iniciadores a base de complejos de samario para la polimerización de acrilatos (Macromolecules, 1995, 28, 7886) y se emplean aquí.

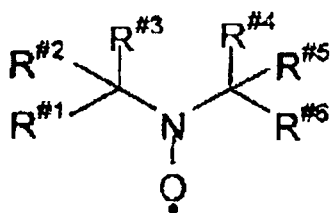
50 Además se pueden emplear también iniciadores difuncionales, como por ejemplo, 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. Asimismo se pueden emplear coiniciadores. Los coiniciadores adecuados son entre otros los halogenuros de litio, alcóxidos de metales alcalinos, compuestos de aluminio de alquilo. En una versión muy preferida se eligen ligandos y coiniciadores, de manera que los monómeros de acrilato, como por ejemplo, el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo, pueden ser polimerizados directamente y no deben ser generados en el polímero mediante la esterificación del alcohol correspondiente.

55 Si se utiliza un método de polimerización radical se emplearán como iniciadores de la polimerización preferiblemente los compuestos convencionales formadores de radicales como, por ejemplo, los peróxidos, compuestos azo y peroxosulfatos. También son especialmente adecuadas las mezclas de iniciadores.

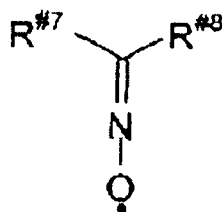
60

65

Para la estabilización de radicales se emplean preferiblemente nitroxidos del tipo (NIT 1) o (NIT 2):



(NIT 1)



(NIT 2)

Donde $R^{\#1}$, $R^{\#2}$, $R^{\#3}$, $R^{\#4}$, $R^{\#5}$, $R^{\#6}$, $R^{\#7}$, $R^{\#8}$ independientemente uno de otro equivalen a los siguientes compuestos o átomos:

- i) halogenuros como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo
- ii) hidrocarburos de carbono lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 hasta 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos
- iii) éster- $\text{COOR}^{\#9}$, alcóxidos- $\text{OR}^{\#10}$ y/o fosfonatos- $\text{PO}(\text{OR}^{\#11})_2$, de manera que $R^{\#9}$, $R^{\#10}$ y/o $R^{\#11}$ equivalen a radicales del grupo ii.

Los compuestos de la estructura NIT 1 ó NIT 2 pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo (en el sentido de que al menos uno de los radicales anteriormente mencionados representa una cadena polimérica de este tipo).

Se prefieren reguladores controlados para la polimerización de compuestos del tipo:

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-dit-butil-PROXYL
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo pirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo
- N-tert.-butil-1-fenil-2-metilpropil nitroxido
- N-tert.-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropil nitroxido
- N-tert.-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitroxido
- N-tert.-butil-1-dibenzilfosfono-2,2-dimetilpropil nitroxido
- N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletil nitroxido
- Di-t-butilnitroxido
- Nitroxido de difenilo
- t-butil-t-amil nitroxido

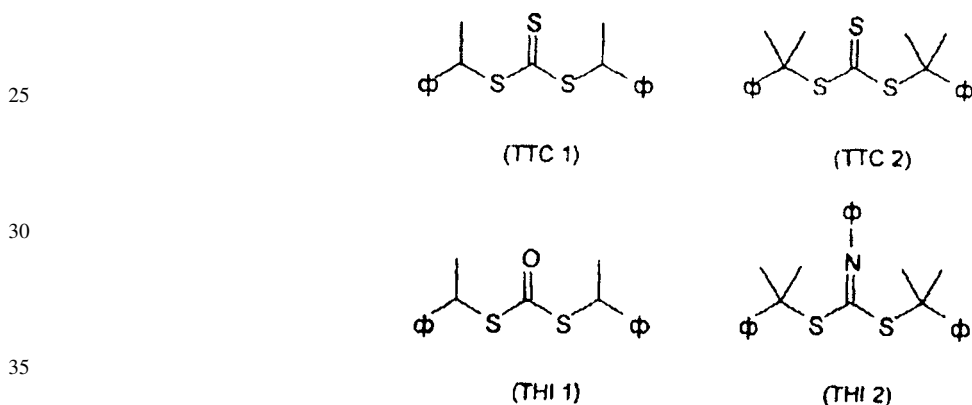
La US 4.581.429 A publica un proceso de polimerización radical controlada, que como iniciador emplea un compuesto de fórmula $R'R''N-O-Y$, donde Y es una especie radical libre, que puede polimerizar el monómero insaturado. Las reacciones presentan, sin embargo, en general unos rendimientos bajos. Es especialmente problemática la polimerización de acrilatos, que transcurre únicamente para dar unos rendimientos y masas molares muy escasas. La WO 98/13392 A1 describe compuestos de alcóxamina de cadena abierta, que presentan una muestra de sustitución simétrica. La EP 735 052 A1 publica un método para la fabricación de elastómeros termoplásticos con estrechas distribuciones de masa molar. La WO 96/24620 A1 describe un método de polimerización, en el cual se emplean compuestos radicales muy especiales como, por ejemplo los nitroxidos que contienen fósforo, que se basan en la imidazolidina. La WO 98/44008 A1 publica nitroxilos especiales, que se basan en morfolinas, piperazinonas y piperazindionas. La DE 199 49 352 A1 describe las alcóxaminas heterocíclicas como reguladoras en las polimerizaciones radicales con-

troladas. Los correspondientes desarrollos de las alcoxiaminas o de los nitroxidos libres correspondientes mejoran la eficacia para la fabricación de poliacrilatos (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husmean, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold COSAT).

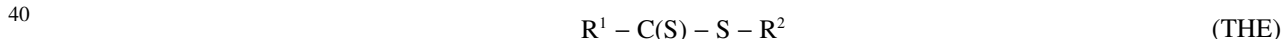
5 Como otro método de polimerización controlado se puede emplear preferiblemente la Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), para la síntesis de copolímeros de bloque, donde como iniciadores se emplearán preferiblemente los halogenuros monofuncionales o difuncionales secundarios o terciarios y para la abstracción de los halogenuros complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las distintas posibilidades del ATRP se han descrito además en las patentes americanas
10 5.945.491 A, 5.854.364 A y 5.789.487 A.

Como proceso de fabricación preferido se lleva a cabo una variante de la polimerización RAFT (reversible addition-fragmentation Caín transfer polymerization). El proceso de polimerización se ha descrito con detalle en los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1. En una variante preferida se emplean, por ejemplo, los titriocarbonatos (TTC
15 1) y (TTC 2) o los compuestos tio (THI 1) y (THI 2) para la polimerización, donde Φ es un anillo de fenilo, que puede ser no funcionalizado o bien funcionalizado a través de sustituyentes alquilo o arilo que están enlazados directamente a través de puentes éter o éster, o bien puede ser un grupo ciano o puede ser un radical alifático saturado o insaturado.

Las funcionalizaciones para el anillo fenilo Φ pueden ser, por ejemplo, halógenos, grupos hidroxilo, grupos epóxido, grupos que contienen nitrógeno o azufre, sin que esta sea una lista completa.



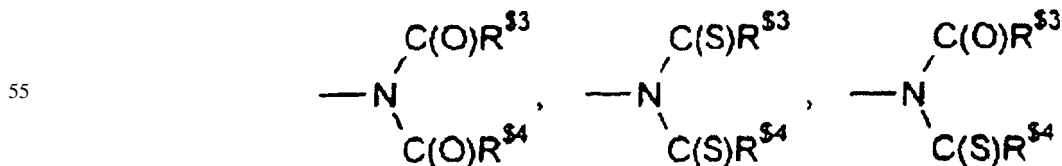
Además se pueden emplear tioésteres de estructura general



Especialmente para crear sistemas asimétricos. Para ello R^{S1} y R^{S2} se elegirán, independientemente uno de otro, y R^{S1} podrá ser un radical de uno de los grupos siguientes i) hasta iv) y R^{S2} un radical de uno de los grupos siguientes i) hasta iii):

i) C_1 - hasta C_{18} -alquilo, C_2 - hasta C_{18} -alquenilo, C_2 - hasta C_{18} -alquinilo, respectivamente, lineales o ramificados; heterociclos alifáticos y aromáticos de arilo, fenilo, benzilo.

50 ii) $-NH_2$, $-NH-R^{S3}$, $-NR^{S3}R^{S4}$, $-NH-C(O)-R^{S3}$, $-NR^{S3}-C(O)-R^{S4}$, $-NH-C(S)-R^{S3}$, $-NR^{S3}-C(S)-R^{S4}$,



60 Donde R^{S3} y R^{S4} independientemente uno de otro son radicales elegidos del grupo i)

iii) $-S-R^{S5}$, $-S-C(S)-R^{S5}$, donde R^{S5} puede ser un radical de uno de los grupos i) ó ii)

65 iv) $-O-R^{S6}$, $-O-C(O)-R^{S6}$, de manera que R^{S6} puede elegirse de uno de los grupos i) ó ii).

En relación con las polimerizaciones que transcurren de forma controlada tal como se ha mencionado se prefieren sistemas de iniciadores que además de contener otros iniciadores radicales para la polimerización, contengan azo- o peroxoiniciadores formadores de radicales que se descompongan térmicamente. En principio aquí son adecuados

5 todos los iniciadores convencionales conocidos para los acrilatos. La producción de radicales centrados en C se ha descrito en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol.E19a, pág 60ff. Estos métodos son los que se emplean preferiblemente. Como ejemplos únicos pero no exclusivos de iniciadores radicales típicos se mencionan aquí: peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumol, peróxido de ciclohexanona, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, peróxido de di-tertbutilo, azodiisobutironitrilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de Pert-butilo, benzpinacol. En una variante muy preferida se emplea como iniciador radical el 1,1'-azo-bis-(ciclohexilnitrilo)(Vazo 88®, DuPont®) o bien 2,2-azo-bis-(2-metilbutanonitrilo)(Vazo 67®, DuPont®). Además se pueden emplear también fuentes de radicales que liberan radicales únicamente por irradiación UV.

10 En el proceso de RAFT convencional, se polimerizan únicamente hasta unos volúmenes mínimos (WO 98/01478 A1) para lograr unas distribuciones de peso molecular lo más estrechas posible. Mediante los volúmenes pequeños no se pueden emplear estos polímeros como composiciones adhesivas ni como adhesivos de fusión, ya que el elevado porcentaje de monómeros residuales influye negativamente en las propiedades técnicas de adherencia, los monómeros residuales en un proceso de concentración purifican el reciclado de disolvente y las cintas autoadhesivas correspondientes mostrarían un comportamiento de desgasificación muy elevado.

15 El disolvente se extraerá preferiblemente en una extrusora de concentración bajo una presión reducida, de manera que, por ejemplo, se podrán emplear extrusoras de una sola hélice o de doble hélice, que destilarán preferiblemente el disolvente en unas etapas de vacío distinto o similar y dispondrán de un precalentamiento.

20 Para el desarrollo ulterior de la invención se pueden añadir resinas adhesivas que contengan copolímeros de bloque. En principio se pueden emplear todas las resinas solubles en el bloque de poliacrilato correspondiente P(B). Las resinas adhesivas adecuadas incluyen entre otras la colofonia y derivados de colofonia (éster de colofonia, incluso, por ejemplo, por desproporcionado o hidratación de los derivados de colofonia estabilizados), resinas de politerpeno, resinas de fenol de terpeno, resinas de alquilfenol, resinas de hidrocarburos alifáticas, aromáticas y alifáticas-aromáticas, por nombrar algunas de ellas. Se elegirán aquellas resinas que sean compatibles con el bloque de elastómero. El porcentaje en peso de las resinas en el copolímero de bloque es típicamente de hasta un 40% en peso, más preferiblemente de hasta un 30%.

30 Para un tipo especial de versión de la invención se pueden emplear resinas que sean compatibles con el bloque de polímero P(A).

35 Además de forma opcional se pueden añadir plastificantes (medios de plastificación), materiales de relleno (por ejemplo, fibras, negro de hollín, óxido de zinc, dióxido de titanio, creta, bolitas de vidrio rellenas o huecas, micro bolitas de otros materiales, ácido salicílico, silicatos), formadores de gérmenes, medios que se hinchan, y/o medios de envejecimiento, por ejemplo, en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de medios fotoprotectores.

40 En general se han de considerar aditivos, las resinas, los materiales de relleno y los plastificantes, ya que estos no perjudican el comportamiento de desgasificación. Por tanto se deben emplear sustancias que incluso a una temperatura elevada posean una volatilidad muy baja.

45 La resistencia interna (cohesión) de la composición adhesiva se creará preferiblemente a través de la reticulación física de los bloques de polímeros P(A). La reticulación física así obtenida es típicamente termo reversible. Para una reticulación no reversible se pueden reticular las composiciones adhesivas de forma adicional por vía química. Para ello las composiciones adhesivas que contienen copolímeros de bloque de acrilato, que se pueden emplear para los sistemas reversibles conforme a la invención, contienen unas sustancias reticulantes opcionalmente tolerables. Como reticulantes los más adecuados son los quelatos metálicos, isocianatos multifuncionales, aminas multifuncionales o alcoholes multifuncionales. Incluso los acrilatos multifuncionales se pueden emplear como reticulantes para una irradiación actínica.

50 Para la reticulación opcional con luz UV se añadirán a los copolímeros de bloque que contengan poliacrilatos, que se emplean en los sistemas conforme a la invención, fotoiniciadores absorbedores de rayos UV. Los fotoiniciadores útiles son el éter de benzoina, como por ejemplo, el éter de benzoina metílico y el éter de benzoina isopropílico, las acetofenonas sustituidas, como por ejemplo, 2,2-dietoxiacetofenona (se obtiene como Irgacure 651® de Fa. Ciba Geigy®), la 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, α -cetoles sustituidos, como por ejemplo, 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona, cloruro de sulfonilo aromático, como por ejemplo, 2-naftilsulfonilcloruro, y las oximas fotoactivas, como por ejemplo 1-fenil-1,2-propanodiona-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

60 Otros fotoiniciadores empleados y anteriormente mencionados y otros del tipo Norrish I o Norrish II pueden contener los radicales siguientes: benzofenona, acetofenona, benzilo, benzoina, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoilfosfinoóxido, metiltiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoina, tioxantona, hexarilbisimidazol, triazina o fluorenona, de manera que cada uno de estos radicales pueda ser sustituido adicionalmente por uno o varios átomos de halógeno y/o uno o varios grupos de alquiloxy y/o uno o varios grupos amino o grupos hidroxilo. Una idea representativa de todo esto se puede ver en Fouassier: "Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. Todo ello completado por Carroy y cols. en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", OLdring (Hrs.), 1994, SITA, London.

En principio también es posible reticular las composiciones adhesivas empleadas conforme a la invención con rayos de electrones. Los dispositivos de irradiación típicos que se pueden emplear son los sistemas de cátodos lineales, sistemas de escáner o sistemas de cátodos segmentados, siempre que se trate de aceleradores de rayos de electrones. Una descripción detallada de la tecnología actual y de los parámetros más importantes se encuentra en Skelhorne, Electrón Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings and Inks and Paints, Vol.1, 1991, SITA, London. Los voltajes de aceleración típicos se encuentran entre 50 kV y 500 kV, preferiblemente entre 80 kV y 300 kV. Las dosis empleadas oscilan entre 5 y 150 kGy, en particular entre 20 y 10 kGy.

Estructuras del producto a base de materiales de hojas adhesivas

Las figuras 1 hasta 3 muestran diferentes tipos de productos de los artículos adhesivos conforme a la invención. El número de hojas adhesivas laminadas superpuestas es variable y es preferiblemente de 2 como mínimo.

Conforme a la figura 1, el soporte de papel se dota de una base o fondo adherente que mejora el anclaje de la composición adhesiva al papel. Aquí se pueden emplear una multitud de materiales de fondo adherente como fondos a base de copolímeros de bloque de estireno. El fondo adherente se recubrirá únicamente en una zona parcial del soporte de papel.

Según la figura 2 para la separación simple de cada una de las hojas adhesivas el reverso se dota de un material liberador o antiadherente. Como materiales de este tipo se conocen los sistemas a base de polisiliconas o hidrocarburos fluorados. También se pueden emplear todo tipo de lacas o pinturas antiadherentes conocidas. Las hojas adhesivas se recubrirán en toda su superficie o parcialmente de la laca o pintura antiadherente.

Conforme a la figura 3 la composición adhesiva se aplica directamente sobre el soporte de papel. En este caso el anclaje es suficientemente elevado de manera que las hojas de papel adheridas se pueden retirar sin dejar residuos.

Además de las versiones anteriormente mencionadas se pueden fabricar también combinaciones de cada una de las variantes del producto. Así, por ejemplo, el soporte de papel puede estar equipado de una laca antiadherente o de un fondo en el lado opuesto y a continuación se puede revestir de copolímero de bloque adherente.

Como soportes de papel se emplearán todos los materiales de papel conocidos. Además de papeles gráficos, se pueden emplear papeles coloreados, papeles de impresión en huecograbado, papeles offset, papeles de impresión de todo tipo o papeles transparentes, de manera que esta lista sea ilimitada. Además los soportes de papel se pueden diferenciar por el peso superficial, de forma que preferiblemente se emplearán pesos superficiales entre 30 y 250 g/m². Además se emplearán papeles rallados por una o las dos caras, papeles de dos o tres capas, papeles brillantes, mates o ultrafinos, papeles que contengan madera o papeles a base de una mezcla ecológica de fibras, papeles de reciclado, papeles con diferentes materiales de relleno o papeles a base de celulosa. Los fabricantes de papel para los papeles mencionados son, por ejemplo, las empresas Steinbeis, Neusiedler, Zanders o Meerssen & Palm.

Los materiales de las hojas adhesivas fabricadas anteriormente descritos se pueden emplear como hojas de notas adhesivas. Los materiales de los soportes de papel se podrán imprimir sin problemas y se podrán pegar temporalmente a distintos sustratos. Mediante la composición de las masas adhesivas el material de las hojas adhesivas se despegue de los distintos sustratos sin dejar residuos y es fácilmente reversible.

Además se pueden emplear los materiales a base de hojas adhesivas anteriormente descritos para fines medicinales, por ejemplo, para su adherencia a la piel.

Métodos de análisis

A. Fuerza adhesiva

El análisis o el ensayo de la resistencia al despellejado (fuerza adhesiva) se realizaba conforme a PSTC-1. La fabricación de la muestra adhesiva se llevaba a cabo mediante el revestimiento a base de polímeros en solución de un papel gráfico de Fa. Paper Union GMBH & CO.KG. Compás Copy TCF Office, 80 g/m² con el secado posterior a 100°C. Una tira de 2 cm de ancho de esta muestra se pega a una placa de acero provista de un papel idéntico mediante un único arrollado a base de un rodillo de 2 kg. La placa se extiende y la tira de papel adherida se despegue o se retira por su extremo libre con ayuda de una máquina de tracción bajo un ángulo de despellejado de 180° a una velocidad de 300 mm/min.

B. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad PD se realizaba mediante cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se utilizaba THF con un 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realizaba a 25°C. Como columna previa se empleaba la PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se empleaban las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³ así como 10⁵ y 10⁶ Å, DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de muestra era de 4 g/l, la cantidad de flujo de 1,0 ml por minuto. Se medía frente a un estándar de polietileno.

ES 2 273 052 T3

Elaboración de la muestra de ensayo

Fabricación de un regulador RAFT

- 5 La fabricación o elaboración del regulador bis-2,2'-feniletiltritiocarbonato (fórmula TTC-1) se realizaba a base de 2-feniletilbromuro con un hidrocarburo disulfurado e hidróxido sódico conforme a un documento de Synth.Comm. 1988, 18(13), 1531. Rendimiento del 72%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 7,20-7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1H); 3,71 ppm (m, 1H); 1,59 ppm (d, 3H); 1,53 ppm (d, 3H).

10 *Fabricación del poliestireno (PS)*

- En un reactor de 2 L convencional para la polimerización radical se colocan bajo una atmósfera de nitrógeno 362 g de estireno y 3,64 g de regulador bis-2,2'-feniletiltritiocarbonato. Se calienta a una temperatura interna de 110°C y se inicia con 0,15 g Vazo 67® (DuPont). Al cabo de un tiempo de reacción de 10 horas se inicia con otros 0,1 g de Vazo 67® y se polimeriza otras 24 horas. Durante la polimerización, la viscosidad aumenta notablemente. Para compensarlo se añaden 150 g de tolueno como dilución final al cabo de 48 horas.

- Para la purificación se precipitaba el polímero en 4,5 litros de metanol, se filtraba y seguidamente se secaba en una estufa al vacío.

- 20 La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente al estándar de poliestireno daba $M_N = 29.300$ g/mol y $M_W = 35.500$ g/mol.

Ejemplo 1

- 25 En una segunda etapa se mezclaban 48,5 g de poliestireno PS en un reactor convencional para las polimerizaciones radicales con 64 g de metacrilato de estearilo, 256 g de 2-etilhexilacrilato y 100 g de acetona. Al cabo de una media hora se calentaba a una temperatura interna de 60°C bajo gas nitrógeno, se disolvía la mezcla con 0,1 g de Vazo 67® (DuPont) y se iniciaba en 5 g de acetona. Tras un periodo de reacción de 4 horas se disolvía con otros 0,1 g de Vazo 67® en 10 g de acetona. Al cabo de un tiempo de reacción de 10 horas se diluía con 150 g de acetona. La polimerización se interrumpía después de un tiempo de reacción de 28 horas enfriando la mezcla y se diluía de nuevo a un 30% mediante la adición de benzina de grado de ebullición 60/95.

- 30 La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente al estándar de poliestireno daba $M_N = 99.700$ g/mol y $M_W = 208.000$ g/mol.

Ejemplo 2

- 40 En una segunda etapa se mezclaban 48,5 g de poliestireno PS en un reactor convencional para las polimerizaciones radicales con 64 g de metacrilato de estearilo, 256 g de acrilato de n-butilo y 100 g de acetona. Tras una media hora de inertización bajo gas nitrógeno se calentaba a una temperatura interna de 60°C y se disolvía con 0,1 g de Vazo 67® (DuPont) y se iniciaba en 5 g de acetona. Tras un periodo de reacción de 4 horas se disolvía con otros 0,1 g de Vazo 67® en 10 g de acetona. Al cabo de un tiempo de reacción de 10 horas se diluía con 150 g de acetona. La polimerización se interrumpía después de un tiempo de reacción de 28 horas enfriando la mezcla y se diluía de nuevo a un 30% mediante la adición de benzina de grado de ebullición 60/95.

- 45 La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente al estándar de poliestireno daba $M_N = 131.000$ g/mol y $M_W = 279.000$ g/mol.

50 Ejemplo 3

- En una segunda etapa se mezclaban 48,5 g de poliestireno PS en un reactor convencional para las polimerizaciones radicales con 96 g de metacrilato de estearilo, 222,4 g de acrilato de 2-etilhexilo, 1,6 g de ácido acrílico y 100 g de acetona/benzina de límite de ebullición 60/95 (1:1). Tras una media hora de inertización bajo gas nitrógeno se calentaba a una temperatura interna de 60°C y se disolvía con 0,15 g de Vazo 67® (DuPont) y se iniciaba en 5 g de acetona. Tras un periodo de reacción de 1,5 horas se disolvía con otros 0,15 g de Vazo 67® en 5 g de acetona. Al cabo de un tiempo de reacción de 3 horas, 4,75 horas, 6 horas y 6,5 horas se diluía respectivamente con 50 g de acetona. La polimerización se interrumpía después de un tiempo de reacción de 24 horas enfriando la mezcla y se diluía de nuevo a un 30% mediante la adición de benzina de grado de ebullición 60/95.

- 60 La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente al estándar de poliestireno daba $M_N = 108.000$ g/mol y $M_W = 223.000$ g/mol.

Ejemplo 4

- 65 En una segunda etapa se mezclaban 59 g de poliestireno PS en un reactor convencional para las polimerizaciones radicales con 94,1 g de acrilato de estearilo, 174,7 g de acrilato de 2-etilhexilo y 100 g de acetona/benzina de límite de ebullición 60/95(1:1). Tras una media hora de inertización bajo gas nitrógeno se calentaba a una temperatura interna

ES 2 273 052 T3

de 60°C y se disolvía con 0,15 g de Vazo 67® (DuPont) y se iniciaba en 5 g de acetona. Tras un periodo de reacción de 1,5 horas se disolvía con otros 0,15 g de Vazo 67® en 5 g de acetona. Al cabo de un tiempo de reacción de 3,5 horas se diluía con 50 g de acetona/benzina de límite de ebullición 60/95 (1:1), al cabo de 4,5 horas con 50 g de acetona, al cabo de 6,5 horas con 70 g de acetona/benzina de límite de ebullición 60/95(1:1) y después de 7,5 horas con 50 g de acetona. La polimerización se interrumpía después de un tiempo de reacción de 24 horas enfriando la mezcla y se diluía de nuevo a un 30% mediante la adición de benzina de grado de ebullición 60/95.

La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente al estándar de poliestireno daba $M_N = 112.000$ g/mol y $M_w = 237.000$ g/mol.

Resultados

Tras la elaboración de las muestras de prueba se determinaba inicialmente la fuerza de adherencia de las hojas adheridas según el método de prueba A. Además del valor absoluto la hoja adherida deberá ser despegable sin restos de papel ni residuos de masa adhesiva de la superficie de papel.

Las mediciones se resumen en la tabla 1:

TABLA 1

Ejemplo	Papel KK/Prueba A (N/cm)	Imagen de rotura (prueba visual)
1	0,20	i.O.
2	0,22	i.O.
3	0,15	i.O.
4	0,14	i.O.

KK: fuerza adhesiva inmediata en N/cm

i.O.: ningún despegado ni restos de masa adhesiva

De los valores medidos se deduce que las hojas adheridas presentan todas una fuerza adhesiva sobre el papel relativamente escasa, se pueden despegar bien e incluso al despegarlas no se observan restos de composición adhesiva o despegado. De acuerdo con ello, las muestras de hojas se laminan muy bien una sobre otra y se emplean como material adhesivo.

Para la elaboración de un producto se revestían 10 hojas DIN A4 de papel gráfico de Fa. Paper Union GMBH & CO.KG, Compás Copy TCF Office, de 80 g/m², con una película de masa autoadhesiva de 1,5 cm de ancho del ejemplo 4 únicamente por un lado, se laminaban una sobre otra, y a continuación se cortaban con el borde adhesivo hacia arriba en un tamaño de 7,5 x 10 cm, de manera que la parte adherida poseía un tamaño de 1,5 cm x 10 cm. Se construía así un bloque de notas que se guardaba durante una semana bajo una humedad del 50% y a 40°C. Tras ese periodo de almacenamiento cada una de las hojas adhesivas se podía despegar sin dejar residuos del bloque, y se podía pegar en distintos sustratos sin que la hoja adhesiva fallara.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo adhesivo que consta de un soporte en forma de hojas o tiras que se recubre al menos parcialmente por un lado de una composición adhesiva sensible a la presión a base de poliacrilato, que se **caracteriza** por que la composición adhesiva contiene como mínimo un copolímero de bloque de poliacrilato, que presenta una secuencia de bloques de polímero duros P(A) con una temperatura de transición vítrea no superior a 10°C y de bloques de polímero P(B) con una temperatura de transición vítrea no superior a 10°C.
- 10 2. Artículo adhesivo conforme a la reivindicación 1, que se **caracteriza** por que el copolímero de bloque presenta al menos una estructura de tribloque P(A)-P(B)-P(A) y/o P(B)-P(A)-P(B).
- 15 3. Artículo adhesivo conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se **caracteriza** por que el copolímero de bloque presenta además unos grupos funcionales de al menos un tipo, que se comportan de forma inerte en una reacción de polimerización radical y conducen a un incremento de la cohesión o bien son adecuados para una reticulación posterior de la composición adhesiva.
- 20 4. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se **caracteriza** por que el soporte está provisto al menos parcialmente de una capa antiadherente sobre el lado alejado de la composición adhesiva.
- 25 5. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 4, que se **caracteriza** por que el soporte está provisto al menos parcialmente y preferiblemente de un fondo adherente que mejora la adherencia en una zona situada frente a la composición adhesiva en el lateral que se aleja de la composición adhesiva.
6. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se **caracteriza** porque se ha configurado en forma de hojas como hoja autoadhesiva y presenta dentro de un bloque, en particular de un bloque de notas, al menos dos hojas autoadhesivas superpuestas.
- 30 7. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se **caracteriza** por que se presenta arrollado en forma de cinta alrededor de un núcleo.
8. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se **caracteriza** porque el soporte consta de papel, preferiblemente de papel blanco, transparente, coloreado, impreso o gráfico.
- 35 9. Artículo adhesivo conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 8, que se **caracteriza** por que el copolímero de bloque presenta una orientación en una dirección preferente, de manera que el índice de refracción n_{MD} medido es mayor que el índice de refracción n_{CD} medido en una dirección perpendicular a la dirección de preferencia y la diferencia medida $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ es al menos de $1 \cdot 10^{-5}$.

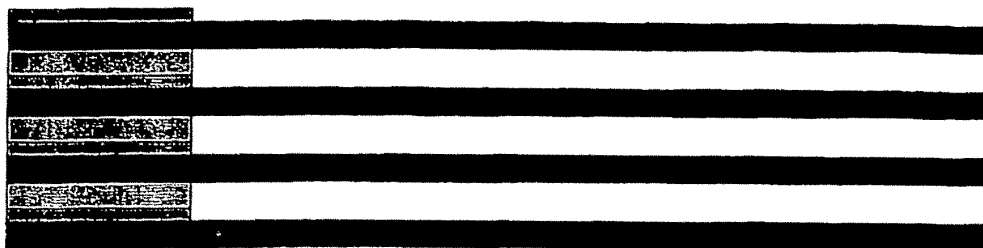


Fig. 1



= SOPORTE DE PAPEL



= FONDO ADHERENTE



= COPOLÍMERO DE BLOQUE AC (COMPOSICIÓN ADHESIVA)

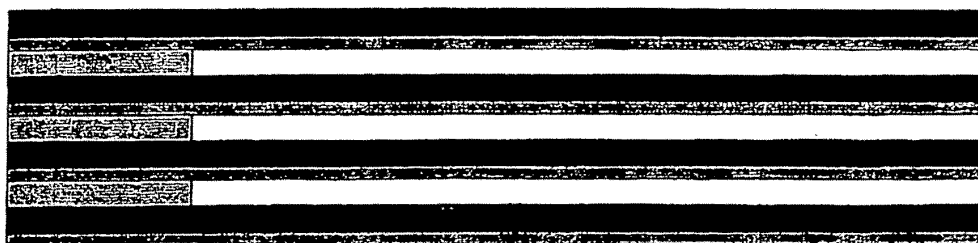


Fig. 2



= SOPORTE DE PAPEL



= CAPA ANTIADHERENTE



= COPOLÍMERO DE BLOQUE AC (COMPOSICIÓN ADHESIVA)

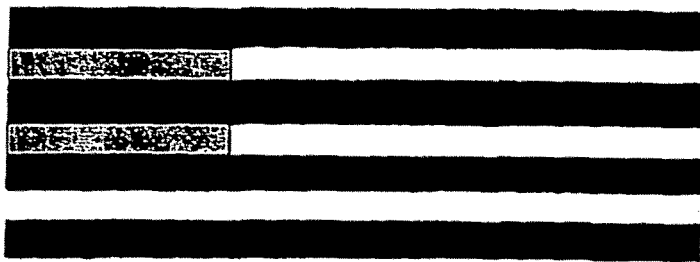


Fig. 3