



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 147**

51 Int. Cl.:

C08F 20/12 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03797215 .5**

86 Fecha de presentación : **25.07.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1532182**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2005**

54

Título: **Masas autoadhesivas de acrilato reticuladas térmicamente por iniciación UV.**

30

Prioridad: **20.08.2002 DE 102 37 950**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73

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

72

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

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 277 147 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

Masas autoadhesivas de acrilato reticuladas térmicamente por iniciación UV.

5 La presente invención se refiere a una nueva reticulación térmica de masas autoadhesivas de acrilato, iniciada por UV, tanto por irradiación de toda la superficie como por irradiación selectiva.

10 En el campo de las masas autoadhesivas existe una demanda continua de nuevos desarrollos, como consecuencia de los avances tecnológicos en los procesos de recubrimiento. En la industria tienen cada vez más importancia los procesos de termofusión (procesos "hotmelt") con técnica de recubrimiento sin disolventes, para la elaboración de masas autoadhesivas, ya que las regulaciones medioambientales cada vez son mayores y los precios de los disolventes siguen aumentando. Por tanto en el proceso de fabricación de cintas adhesivas habría que eliminar los disolventes en la mayor medida posible. Una vía lógica sería la introducción de la tecnología hotmelt. Pero con la introducción de esta tecnología se plantean exigencias muy altas para la masa autoadhesiva. Las masas autoadhesivas de acrilato, en concreto, se investigan muy intensamente para tratar de mejorarlas. Para aplicaciones industriales de gran calidad se prefieren los poliacrilatos, porque son transparentes y estables a la intemperie. Además de estas ventajas, dichas masas autoadhesivas de acrilato también deben cumplir grandes requisitos en cuanto a resistencia al cizallamiento y fuerza de adherencia. Este conjunto de exigencias se consigue con poliacrilatos de gran peso molecular, elevada polaridad y postreticulación eficiente. Pero esas masas autoadhesivas tan resistentes al cizallamiento y tan polares tienen el inconveniente de ser poco apropiadas para el proceso de extrusión hotmelt, pues requieren elevadas temperaturas de aplicación y además el peso molecular del polímero se degrada por efecto de cizalla en la extrusora. Este deterioro rebaja claramente el nivel técnico de adherencia. La fuerza de adherencia y la pegajosidad ("tack") son en general bajas, porque la temperatura de transición vítrea, debido a los componentes polares, es relativamente elevada. Sobre todo, disminuyen claramente las resistencias al cizallamiento de las masas autoadhesivas de acrilato aplicadas por termofusión, en comparación con las aplicadas originalmente en solución. Una causa fundamental es la calidad de la reticulación, ya que las masas autoadhesivas de acrilato en solución suelen reticularse térmicamente. La reticulación térmica tiene una gran ventaja: los componentes de bajo peso molecular en el polímero también se reticulan y, por tanto, las masas autoadhesivas reticuladas térmicamente presentan una mayor cohesión.

30 Los acrilatos termofusibles no se pueden reticular térmicamente, porque en la aplicación hotmelt ya se trabaja a unas temperaturas tan altas, que provocarían una gelificación durante el proceso. Por lo tanto, los acrilatos termofusibles suelen reticularse por UV o por radiación electrónica (ES). Las patentes US 5,194,455 o DE 27 43 979 o US 5,073,611 son ejemplos de reticulación UV o ES.

35 En la patente US 5,877,261 se reticulan acrilatos termofusibles con poliisocianatos bloqueados. Pero esos polímeros tienen una estabilidad limitada. Además, para la reticulación, deben aplicarse temperaturas muy altas al material soporte, con lo cual éste se daña. Un ejemplo concreto es el resecamiento de los papeles separadores; y otro, la fusión de los materiales soporte de PP o de PE.

40 Por consiguiente hace falta un proceso de reticulación térmica para adhesivos termofusibles de acrilato, en el cual la reticulación no se inicie hasta después del recubrimiento o durante el mismo y, por lo tanto, no puedan ocurrir reacciones de reticulación en el proceso de termofusión.

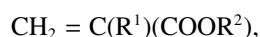
45 El objeto de la presente invención es proporcionar una masa autoadhesiva de poliacrilato que se pueda concentrar en forma de hotmelt y aplicar en estado fundido, de modo que pueda ocurrir una reticulación térmica tras el recubrimiento o durante el mismo. La reacción de reticulación debe ser de tipo térmico y transcurrir preferentemente sobre el material soporte. Con la reticulación debe aumentar la resistencia al cizallamiento de la masa autoadhesiva.

50 Este objetivo se resuelve con una masa autoadhesiva de poliacrilato, según la reivindicación 1, y con un proceso correspondiente para preparar autoadhesivos termofusibles de poliacrilato, según la reivindicación 5, y con el empleo de estos productos, según la reivindicación 13. Las reivindicaciones subsiguientes se refieren a desarrollos ventajosos de la presente invención.

55 Conforme a ello son objeto de la presente invención unas masas autoadhesivas de poliacrilato que contienen esencialmente un polímero formado por

a) una mezcla comonomérica de

60 a1) ácido acrílico y/o ésteres del ácido acrílico de la fórmula siguiente



65 donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y R^2 es una cadena alquílica de 1-20 átomos de C, en una proporción del 55-99% en peso, respecto al componente (a),

ES 2 277 147 T3

a2) monómeros olefínicamente insaturados, dotados de grupos funcionales, sobre todo de grupos hidroxilo, ácido sulfónico, éster, éter, anhídrido, epoxi, amido, amino, aromáticos, heteroaromáticos y/o heterocíclicos, en una proporción del 0-30% en peso, respecto al componente (a),

5 a3) acrilato o metacrilato en una proporción del 1-15% en peso, respecto al componente (a), con al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con una base c) generada fotoquímicamente, agregando, si es preciso, un catalizador,

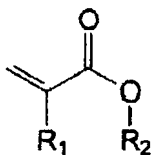
10 y están reticuladas térmicamente, al menos en parte, con la base c) en una proporción del 0,01-25% en peso, respecto a la mezcla polimérica global.

15 En una forma de ejecución muy preferida, como monómeros a1) se usan los de tipo acrílico a base de ésteres de ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, sobre todo de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos concretos, sin pretender limitarse a esta relación, cabe citar acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados, como p. ej. acrilato de 2-etilhexilo. Otro tipo de compuestos que también pueden incluirse en pequeñas cantidades bajo a1) son metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo.

20 En otra forma de ejecución preferida, como monómeros a2) se usan ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos vinílicos con anillos aromáticos y heterociclos en posición α . Aquí también cabe mencionar algunos ejemplos no exclusivos: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-vinil-éter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo. En otra forma de ejecución muy preferida para a2) se usan monómeros con los siguientes grupos funcionales: hidroxilo, carboxilo, amido, isocianato o amino. 25 Estos grupos se emplean para regular las propiedades técnicas de adherencia y no para la reticulación con la base formada.

En una variante ventajosa se usan para a2) monómeros acrílicos de la siguiente fórmula general

30



40 donde $R_1 = N$ o CH_3 y el radical $-OR_2$ representa o contiene el grupo funcional de la masa autoadhesiva, pero no es un grupo funcional para reticular con la base formada por b).

45 Son ejemplos especialmente preferidos para el componente a2): acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, acrilamida, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, N-terc.-butilacrilamida, N-metilometacril-amida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, ácido vinil-acético, acrilato de tetrahydrofurfurilo, ácido β -acrilóil-oxipropiónico, ácido tricloro-acrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetil-acrílico, sin que esta relación sea definitiva.

55 En otra forma de ejecución preferida, para el componente a2) se emplean compuestos vinílicos aromáticos, cuyos núcleos aromáticos constan preferiblemente de C_4 hasta C_{18} y también pueden llevar heteroátomos. Son ejemplos especialmente preferidos: estireno, 4-vinilpiridina, N-vinil-ftalimida, α -metilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, ácido 4-vinilbenzoico, sin que esta relación sea definitiva.

60 Para a3) se emplean monómeros que llevan un grupo funcional capaz de reaccionar con la base generada por b), si es preciso con la ayuda de un catalizador o de otra sustancia reticulante. En formas de ejecución preferidas se utilizan comonómeros con al menos un grupo ácido carboxilo, un grupo isocianato o un grupo epoxi.

En formas de ejecución muy preferidas se emplean comonómeros como metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico o metacrilato de 2-isocianatoetilo.

65 Para la polimerización, los monómeros se eligen de manera que los polímeros resultantes puedan utilizarse como masas autoadhesivas aplicables industrialmente, sobre todo de manera que los polímeros resultantes posean propiedades autoadhesivas según el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual tecnológico de adhesivos

ES 2 277 147 T3

sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989). Para estos usos, la temperatura de transición vítrea estadística del polímero resultante es ventajosamente menor de 15°C.

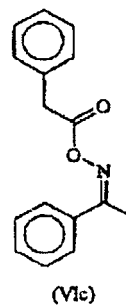
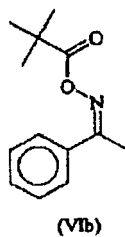
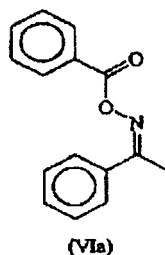
5 Como fotogeneradores de base se emplean preferentemente O-aciloximas, derivados de anilida, sales amónicas o compuestos organometálicos, que por radiación UV liberan una base.

En una forma de ejecución preferida se usan O-acil-oximas como fotogeneradores de base.

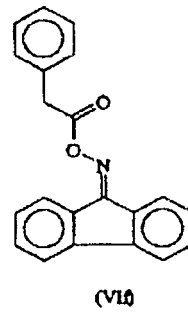
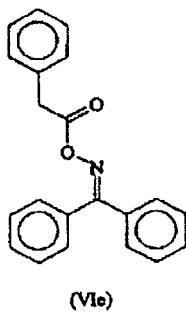
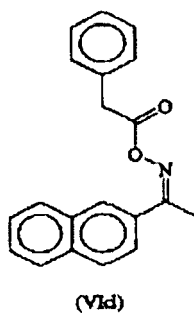
10 A continuación se describen algunas variantes preferidas, pero sin pretender limitarse a estos compuestos.

10

15



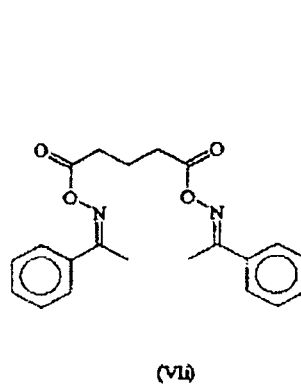
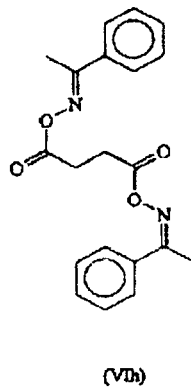
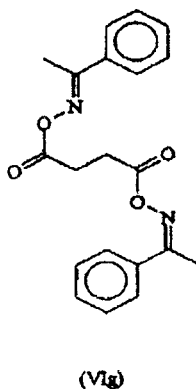
25



40

Las masas autoadhesivas de la presente invención se reticular mediante la base obtenida del fotogenerador, según el esquema siguiente:

45



60

65

5

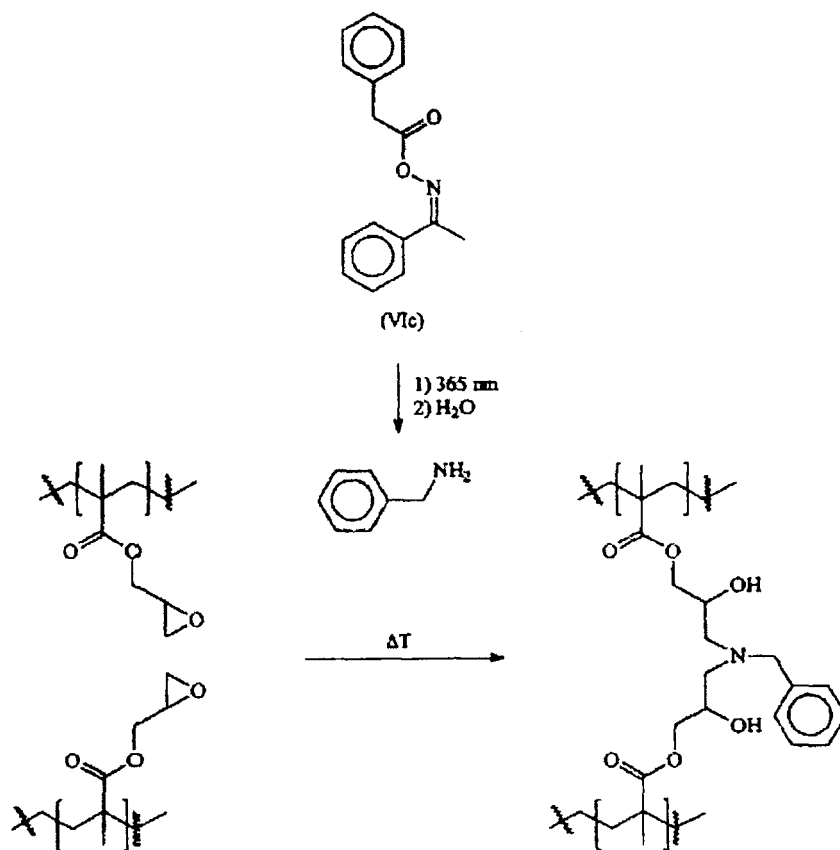
10

15

20

25

30



35

40

45

La dosis del fotogenerador de base se rige por la cantidad de grupos funcionales (en este caso epoxi) que deben utilizarse para reticular la masa autoadhesiva de acrilato. En un caso muy preferente se añaden cantidades equimolares respecto a la fracción molar de comonomeros epoxidados. Aquí debe tenerse en cuenta que un fotogenerador de base, por su estructura química, también puede liberar dos moléculas de amina (en este caso, de bencilamina). Luego una molécula de amina o de bencilamina reacciona con dos polímeros para producir enlaces. Mediante la cantidad de fotogenerador de base se puede variar, por tanto, el número de posiciones de enlace que deben producirse. Respecto a la cantidad de fotogenerador de base que debe añadirse hay que tener en cuenta que el rendimiento de la amina formada tras la irradiación también es limitado. El rendimiento cuántico de la formación de amina depende por una parte de la estructura química del fotogenerador de base y por otra parte de la matriz polimérica.

50

55

Otro factor influyente es la eficiencia de reticulación. La bencilamina liberada también puede reaccionar con dos grupos funcionales epoxi de una cadena polimérica, de tal manera que esta reacción no produzca ninguna reticulación, lo cual también debe tenerse en cuenta para la cantidad de fotogenerador de base que debe añadirse.

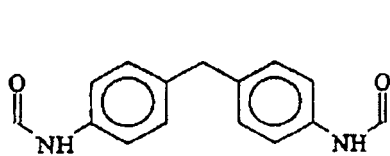
Además de las O-aciloximas libres también se pueden introducir fotogeneradores de base mediante el polímero. Para ello, en una forma de ejecución preferida, las O-aciloximas, o compuestos análogos dotados de un doble enlace vinílico, se copolimerizan en la masa autoadhesiva de acrilato o se crean a lo largo de la cadena del polímero. Como grupos reactivos preferidos se dispone de compuestos de acrilato, metacrilato y de compuestos vinílicos terminales. Estos compuestos pueden emplearse igual que los monómeros a2). Entonces puede renunciarse a la adición de fotogeneradores de base libres. Pero, para conseguir una reticulación eficiente con este método, se recomienda añadir también un componente reticulante. En este caso son adecuados los grupos, bifuncionales como mínimo, que llevan una parte X capaz de reaccionar con la base generada. En algunas formas de ejecución particularmente preferidas se añade hidroquinona, epóxidos bifuncionales o ácidos carboxílicos bifuncionales.

60

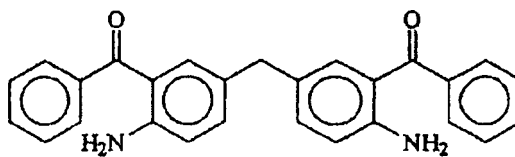
Como fotogeneradores de base también pueden añadirse derivados de formanilida. En este caso, por radiación con luz UV se liberan compuestos amínicos, que luego pueden reaccionar p. ej. con grupos carboxilo de la cadena polimérica y producir por tanto una reticulación.

65

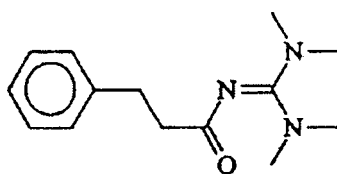
A continuación se presentan algunos ejemplos específicos, sin querer limitarse a esta relación.



(VIIa)

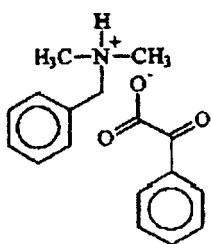


(VIIb)

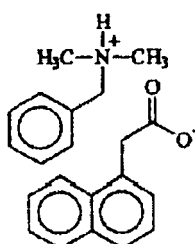


(VIIc)

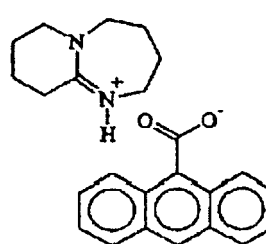
Además del grupo de las anilidas también se pueden usar sales de amonio como fotogeneradores de base que liberan aminas por irradiación con luz UV. A continuación se indican algunos ejemplos específicos, sin intención de limitarse a ellos.



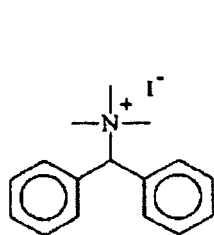
(VIIIa)



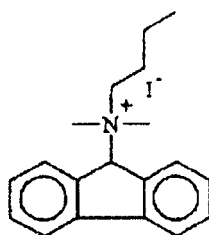
(VIIIb)



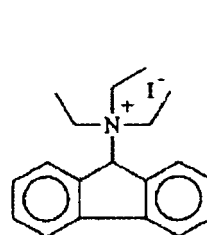
(VIIIc)



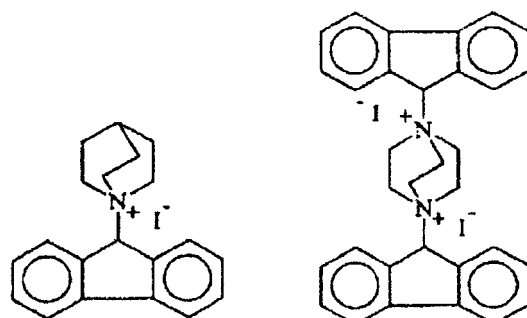
(VIIId)



(VIIIe)

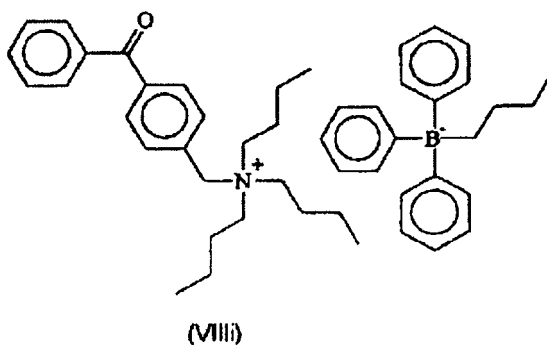


(VIIIf)

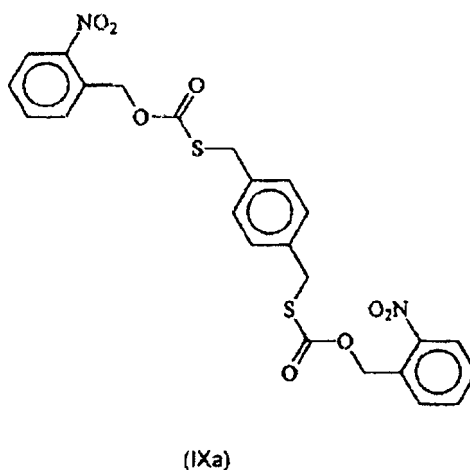


(VIIIg)

(VIIIh)



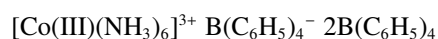
15 Además del grupo de las anilidas y de las sales de amonio, como fotogeneradores de base también se pueden usar fotobases que tras la irradiación UV liberan tioles multifuncionales. A continuación figura un ejemplo concreto.



40 Junto a los fotogeneradores de base precedentes hay una gran cantidad de compuestos organometálicos que también liberan bases por efecto de la radiación UV.

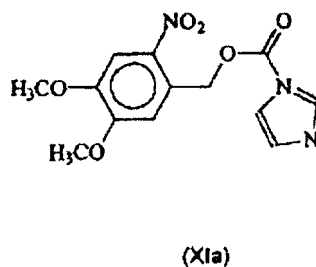


(Xa)



(Xb)

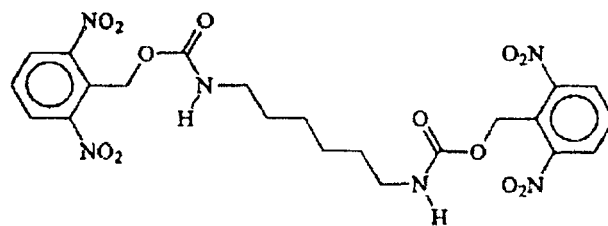
50 Pero, además de aminas, por radiación UV también se pueden liberar imidazoles, p. ej. con los siguientes fotogeneradores de base.



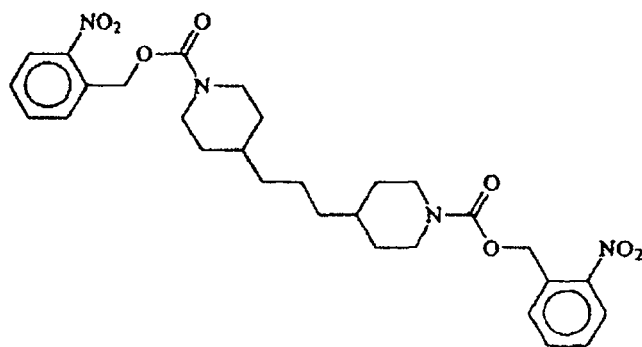
65

ES 2 277 147 T3

Con los siguientes compuestos se pueden generar otras aminas difuncionales.



(XIIa)



(XIIb)

En una forma de ejecución muy ventajosa de la presente invención, para la reticulación con luz UV se añaden a las masas autoadhesivas de poliacrilato otros fotoiniciadores absorbentes de UV. Fotoiniciadores muy apropiados para este uso son los éteres de benzoina, como p. ej. benzoínmetiléter y benzoínisopropiléter; acetofenonas sustituidas, como p. ej. la 2,2-dietoxiacetofenona (comercializada como Irgacure 651[®] por Ciba Geigy[®]), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxi-hidroxiacetofenona; cetoles sustituidos, como p. ej. 2-metoxi-2-hidroxiopropiofenona; cloruros de sulfonilo aromáticos, como p. ej. el cloruro de 2-naftilsulfonilo; y oximas fotoactivas, como p. ej. 1-fenil-1,2-propanodion-2-(O-etoxicarbonil)oxima. En una forma de ejecución muy preferida se añade benzofenona.

Los fotoiniciadores arriba citados y otros utilizables, incluyendo los del tipo Norrish I o Norrish II, pueden contener los radicales siguientes: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquil-fenona, fenil-ciclohexil-cetona, antraquinona, óxido de trimetilbenzoílfosfina, metil-tiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoína, tio-xantona, hexa-arilbisimidazol, triazina o fluorenona, cada uno de los cuales además puede estar sustituido con uno o más átomos de halógeno y/o uno o más grupos alcoxi y/o uno o más grupos amino o hidroxilo. En: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications" [Fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado: Fundamentos y aplicaciones], editorial Hanser, Munich 1995, Fouassier ofrece una perspectiva general representativa. Para completar puede consultarse Carroy y otros en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints" [Química y tecnología de la formulación UV y EB para recubrimientos, tintas y pinturas], Oldring (editor), 1994, SITA, Londres.

Las masas autoadhesivas de poliacrilato de la presente invención se obtienen según un proceso de la presente invención, en el cual se preparan polímeros partiendo de

a) una mezcla comonomérica de

a1) ácido acrílico y/o ésteres del ácido acrílico de la fórmula siguiente



donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y R^2 es una cadena alquílica de 1-20 átomos de C,

en una proporción del 55-99% en peso, respecto al componente (a),

a2) monómeros olefinicamente insaturados, dotados de grupos funcionales, sobre todo de grupos hidroxilo, ácido sulfónico, éster, éter, anhídrido, epoxi, amido, amino, aromáticos, heteroaromáticos y/o heterocíclicos, en una proporción del 0-30% en peso, respecto al componente (a),

ES 2 277 147 T3

a3) acrilato o metacrilato en una proporción del 1-15% en peso, respecto al componente (a), con al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con la base generada por b), agregando, si es preciso, un compuesto catalítico, y

5 b) de al menos un fotogenerador de base, en una proporción del 0,01-25% en peso respecto a la mezcla polimérica global,

de modo que b) se incorpora a la mezcla o se copolimeriza y el polímero sin disolvente, o ampliamente liberado de disolvente, junto con el fotogenerador de base, se aplica sobre un soporte mediante el proceso de termofusión y se
10 irradia con luz UV, durante o tras la aplicación, con lo cual se genera fotoquímicamente una base y a continuación se reticula térmicamente la masa al reaccionar, como mínimo, el componente a3) con la base.

El disolvente -en caso de utilizarlo- se extrae preferentemente en caliente y al vacío. En una forma de ejecución especialmente ventajosa, el polímero puede depositarse sobre una película de agua y a continuación transferirse al
15 material soporte, contribuyendo el agua preferentemente a la reticulación de la masa autoadhesiva, lo cual se describe más adelante con mayor detalle.

Para preparar las masas autoadhesivas de poliacrilato, primero se llevan a cabo polimerizaciones radicalarias convencionales o polimerizaciones radicalarias controladas, a fin de obtener polímeros que seguidamente deben reticularse. Para las polimerizaciones de propagación radicalaria se usan preferentemente sistemas iniciadores que contienen adicionalmente otros iniciadores radicalarios para la polimerización, sobre todo azo- o peroxo-compuestos que forman radicales por descomposición térmica. No obstante, todos los iniciadores usuales conocidos para acrilatos son en principio adecuados para este fin. La producción de radicales centrados en C está descrita en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. E 19a, págs. 60 - 147. Estos métodos se usan preferentemente por
25 analogía.

Son ejemplos de fuentes radicalarias los peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Como ejemplos típicos, pero no exclusivos, de iniciadores radicalarios cabe citar en este caso: peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-t-butilo, azodiisobutironitrilo, ciclohexilsulfonilacetilperóxido, percarbonato de diisopropilo, peroxoato de t-butilo y benzopinacol. Según una forma de ejecución muy preferida, como iniciador de radicales se utiliza 1,1'-azo-bis-(ciclohexilnitrilo) (Vazo 88® de la firma DuPont®).

Los pesos moleculares medios M_n de las masas autoadhesivas resultantes de la polimerización radicalaria controlada se eligen de tal modo, que estén comprendidos en un margen de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol; especialmente para el uso posterior como adhesivos termofusibles se elaboran masas autoadhesivas con pesos moleculares medios M_n entre 100.000 y 500.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se realiza mediante cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) o espectrometría de masas con desorción/ionización de matriz asistida por láser (MALDI-MS).

La polimerización se puede llevar a cabo en masa, en presencia de un disolvente orgánico, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. Se procura usar la menor cantidad posible de disolvente. Como disolventes o mezclas de disolventes orgánicos son adecuados alcanos puros (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno), ésteres (acetato de etilo, de propilo, de butilo o de hexilo), hidrocarburos halogenados (clorobenceno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y éteres (dietiléter, dibutiléter) y mezclas de los mismos.

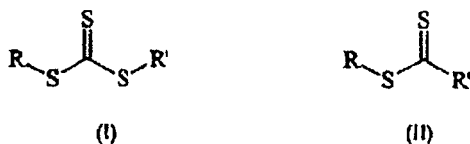
Las reacciones de polimerización acuosas se pueden efectuar con un codisolvente hidrófilo o miscible con agua, para garantizar que la mezcla reaccionante se halle en forma de una fase homogénea durante la conversión de monómero. Los codisolventes ventajosamente utilizables para la presente invención se eligen del siguiente grupo, formado por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicol-éteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados alcohólicos, derivados de hidroxiéteres, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de ellos.

55 El tiempo de polimerización es de 4 a 72 horas, según grado de conversión y temperatura. Cuanto mayor pueda elegirse la temperatura de polimerización, es decir, cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla reaccionante, menor será el tiempo de reacción resultante.

60 Al iniciar la polimerización es esencial el aporte de calor para la descomposición térmica de los iniciadores. La polimerización se puede iniciar calentando a 50-160°C, en función del tipo de iniciador térmicamente disociable.

Para preparar masas autoadhesivas de poliacrilato con una distribución estrecha de pesos moleculares, también son adecuados los métodos de polimerización radicalaria controlada. Entonces se usa preferentemente en la polimerización un reactivo de control de la fórmula general:

ES 2 277 147 T3



5

donde

10

- R y R', elegidos de manera independiente o igual entre sí, representan

15

- radicales alquilo C₁ hasta C₁₈, radicales alqueno C₃ hasta C₁₈, radicales alquino C₃ hasta C₁₈, ramificados y lineales;

20

- H o alcoxi C₁ hasta C₁₈;

- radicales alquilo C₁ hasta C₁₈, radicales alqueno C₃ hasta C₁₈, radicales alquino C₃ hasta C₁₈, sustituidos con al menos un grupo OH o un átomo de halógeno o un grupo sililéter;

25

- radicales heteroalquilo C₂-C₁₈ con al menos un átomo de O y/o un grupo NR' en la cadena carbonada;

- radicales alquilo C₁ hasta C₁₈, radicales alqueno C₃ hasta C₁₈, radicales alquino C₃ hasta C₁₈, sustituidos con al menos un grupo éster, un grupo amino, un grupo carbonato, ciano, isociano y/o epoxi y/o con azufre;

30

- radicales cicloalquilo C₃-C₁₂;

- radicales arilo o bencilo C₆-C₁₈;

- hidrógeno.

En una forma de ejecución preferente los reactivos de control del tipo (I) corresponden de manera más concreta a los compuestos siguientes:

35

Los halógenos son preferiblemente F, Cl, Br o I, sobre todo Cl y Br. Como radicales alquilo, alqueno y alquino en los diversos sustituyentes son muy adecuadas tanto las cadenas lineales como las ramificadas.

40

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

45

Como ejemplos de radicales alqueno de 3 hasta 18 átomos de carbono cabe mencionar propeno, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octeno, n-2-dodecenilo, isododecenilo y olefílo.

50

Como ejemplos de radicales alquino de 3 hasta 18 átomos de carbono cabe mencionar propino, 2-butinilo, 3-butinilo, n-2-octino y n-2-octadecino.

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

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

55

Como radical heteroalquilo C₂-C₁₈ con al menos un átomo de O en la cadena carbonada cabe mencionar por ejemplo -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

60

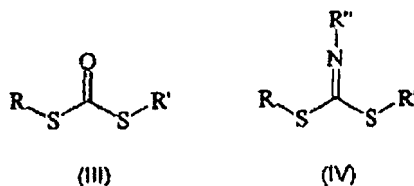
Como radicales cicloalquilo C₃-C₁₂ sirven, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo o trimetilciclohexilo.

Como radicales arilo C₆-C₁₈ sirven, por ejemplo, fenilo, naftilo, bencilo, 4-terc.-butilbencilo, u otros fenilos sustituidos, como p. ej. etilbenceno, tolueno, xileno, mesitileno, isopropilbenceno, diclorobenceno o bromotolueno.

65

Las relaciones precedentes solo sirven de ejemplos para cada grupo de compuestos y no pretender ser exhaustivas.

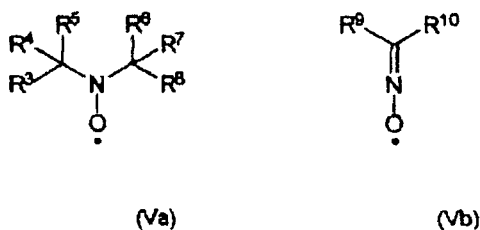
También son adecuados los compuestos de los tipos siguientes,



donde R'' puede comprender los radicales R o R'.

En el proceso RAFT corriente casi siempre se polimeriza solo hasta pequeños grados de conversión (ver patente WO 98/01478 A1), a fin de conseguir distribuciones de pesos moleculares lo más estrechas posible. Pero debido a los bajos niveles de conversión, estos polímeros no pueden usarse como masas autoadhesivas y tampoco, concretamente, como adhesivos termofusibles, puesto que la elevada proporción de monómeros residuales influye negativamente en las propiedades técnicas de adherencia y contamina el disolvente reciclado durante el proceso de concentración; además las correspondientes cintas autoadhesivas presentarían un gran nivel de desprendimiento de gases. Para evitar el inconveniente de las bajas conversiones, en una forma de ejecución especialmente preferida la polimerización se inicia varias veces.

Otro método posible de polimerización radicalaria controlada son las polimerizaciones reguladas por nitróxidos. En un procedimiento favorable, para estabilizar los radicales se emplean nitróxidos del tipo (Va) o (Vb):



donde R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ independientemente entre sí representan los siguientes compuestos o átomos:

- 40
- i) halógenos tales como cloro, bromo o yodo,
 - ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos de 1 hasta 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos,
 - iii) ésteres -COOR¹¹, alcóxidos -OR¹² y/o fosfonatos -PO(OR¹³)₂,

45 en que R¹¹, R¹² y R¹³ representan radicales del grupo ii).

Los compuestos (Va) o (Vb) también pueden ir unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo (principalmente, de manera que al menos uno de los radicales arriba mencionados constituya una de dichas cadenas poliméricas) y por tanto se pueden emplear como macrorradicales o macrorreguladores, para construir los copolímeros en bloque.

Como reguladores controlados para la polimerización se prefieren sobre todo los compuestos del siguiente tipo:

- 55
- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxil (PROXYL), 3-carbamóil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxilimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL
 - 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-benzoíloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxil, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxil
 - N-terc.-butil 1-fenil-2-metilpropil nitróxido
 - N-terc.-butil 1-(2-naftil)-2-metilpropil nitróxido
 - N-terc.-butil 1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido
 - N-terc.-butil 1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido
- 60
- 65

ES 2 277 147 T3

- N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletil nitróxido
- di-t-butilnitróxido
- difenilnitróxido
- t-butil t-amil nitróxido

La patente US 4,581,429 A ya revela un proceso de polimerización radicalaria controlada, iniciada mediante un compuesto de fórmula $R'R''N-O-Y$ donde Y es un tipo de radical libre capaz de polimerizar monómeros insaturados. Sin embargo las reacciones tienen en general rendimientos bajos. El problema en concreto es la polimerización de los acrilatos, que da lugar a rendimientos muy pobres y masas molares muy bajas. La patente WO 98/13392 A1 describe compuestos alcoxiámínicos de cadena abierta, que tienen un patrón simétrico de sustitución. La patente EP 735 052 A1 revela un proceso para preparar elastómeros termoplásticos con distribuciones estrechas de las masas molares. La patente WO 96/24620 A1 describe un proceso de polimerización mediante el uso de compuestos radicalarios muy específicos, como por ejemplo nitróxidos fosforados a base de imidazolina. La patente WO 98/44008 A1 revela nitróxidos específicos basados en morfolin, piperazinonas y piperazinodionas. La patente DE 199 49 352 A1 refiere alcoxi-aminas heterocíclicas como reguladores para polimerizaciones radicalarias de crecimiento controlado. Posteriores desarrollos idóneos de las alcoxiaminas y/o de los correspondientes nitróxidos libres mejoran la eficiencia en la preparación de poliacrilatos (Hawker, contribución al National Meeting de la American Chemical Society, primavera 1997; Husemann, contribución al IUPAC World Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

Como método adicional de polimerización controlada, para sintetizar las masas autoadhesivas de poliacrilato puede utilizarse ventajosamente la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), empleando preferentemente como iniciadores halogenuros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios y, para separar el o los halogenuros, complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (ver patentes EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las distintas posibilidades de la ATRP se describen más extensamente en los documentos de patente US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Para el posterior desarrollo pueden agregarse resinas a las masas autoadhesivas de poliacrilato. Como resinas tiquificantes se pueden usar sin excepción todas las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. Como ejemplos pueden citarse las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales; las resinas alifáticas y aromáticas de hidrocarburo, las resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas de hidrocarburos C5 y C9, y de otros hidrocarburos. Se pueden emplear combinaciones de estas y de otras resinas, para ajustar a medida las propiedades de la masa adhesiva resultante. Generalmente se pueden utilizar todas las resinas compatibles (solubles) con el poliacrilato correspondiente. Hay que hacer especial referencia a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquil-aromáticas, a las resinas de hidrocarburo a base de monómeros puros, a las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, a las resinas de hidrocarburo funcionales y a las resinas naturales. Se hace referencia expresa a la exposición del estado técnico en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual tecnológico de adhesivos sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

Opcionalmente también pueden agregarse plastificantes, cargas (p. ej. fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, sílice, silicatos), nucleadores, expansores, coadyuvantes de mezcla y/o inhibidores de envejecimiento, p. ej. en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de estabilizantes a la luz.

Las masas autoadhesivas de poliacrilato se pueden aplicar en disolución o en estado fundido sobre el material soporte. Para aplicarlas en estado fundido, el disolvente se extrae preferentemente en una extrusora de concentración bajo presión reducida, empleando por ejemplo extrusoras de simple o doble husillo que destilan el disolvente en etapas de vacío iguales o distintas y disponen de una alimentación precalentada.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención -sobre todo si se necesita agua como catalizador o para la reticulación- las masas autoadhesivas se depositan sobre un film de agua. En una forma de ejecución preferida de la presente invención, la película de agua se halla sobre un cilindro metálico.

El cilindro metálico puede ir dotado de un sistema de refrigeración eficaz, para disipar las grandes cantidades de calor. Sin embargo en algunos casos también puede resultar ventajoso calentar el film de agua con un sistema calefactor.

Usualmente está recubierto con una capa protectora para impedir la corrosión. Ésta se elige preferentemente de manera que el medio de contacto la humecte bien. En general la superficie es conductora, pero también puede ser útil que esté recubierta con una o varias capas de material aislante o semiconductor.

Además el cilindro metálico puede presentar macroscópicamente una superficie lisa o algo estructurada. Se ha demostrado que si tiene estructura superficial, por ejemplo una superficie rugosa, puede mejorarse la humectación por el medio de contacto.

ES 2 277 147 T3

El proceso transcurre especialmente bien cuando el cilindro metálico puede temperarse, preferiblemente dentro de un margen de -10°C hasta 200°C, con especial preferencia de 5°C hasta 70°C.

5 Como medio de contacto se usa ventajosamente agua. En otra variante, muy adecuada para la presente invención, al agua como medio de contacto se le añaden sustancias que son, al menos parcialmente, solubles en ella. Como aditivos para el agua como medio de contacto se dispone, por ejemplo, de alquil-alcoholes como etanol, propanol, butanol, hexanol, sin pretender limitar la elección de los alcoholes mediante estos ejemplos. También son especialmente ventajosos los alcoholes de cadena larga, poliglicoles, cetonas, aminas, carboxilatos, sulfonatos y similares.

10 Ha resultado muy ventajoso emplear como medio de contacto un líquido que, dado el caso, contenga aditivos para funciones adicionales, incluyendo el incremento de la humectación de la superficie.

15 La tensión superficial también se puede disminuir añadiendo pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos al medio de contacto. En el caso más sencillo pueden emplearse para ello detergentes o soluciones jabonosas, preferiblemente a una concentración de algunos g/l en agua como medio de contacto. Son particularmente adecuados los tensioactivos especiales que también pueden utilizarse a concentraciones más bajas. Aquí cabe mencionar como ejemplo los tensioactivos de sulfonio (p. ej. sales de β -di(hidroxi-alkil)sulfonio, también por ejemplo sales amónicas de ácido nonilfenilsulfónico etoxilado. En este caso hay que referirse al estado técnico bajo "surfactants" [agentes tensioactivos] en la Enciclopedia Ullmann de química industrial, sexta edición, 2000 publicación electrónica, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

25 Si se usa agua como medio de contacto, puede procederse de modo excelente usando un segundo cilindro, dotado de una superficie humectable o absorbente, el cual pasa por un baño con el medio de contacto, se humecta o impregna con él y, al rozar con el cilindro refrigerado, aplica o extiende un film de dicho medio de contacto.

En una forma de ejecución muy preferida de la presente invención, la masa autoadhesiva se irradia con luz UV directamente sobre el film de agua del cilindro metálico.

30 Según un procedimiento ventajoso se irradia brevemente con luz ultravioleta en un margen de longitud de onda de 200 hasta 400 nm, según el fotogenerador de base empleado, utilizando concretamente lámparas de mercurio de alta o media presión, que funcionan con una potencia de 80 hasta 240 W/cm. La intensidad de radiación se adapta al rendimiento cuántico de cada fotogenerador de base. Después de aplicarlas sobre el film de agua e irradiarlas con UV, las masas autoadhesivas se transfieren del film de agua a un material soporte.

35 Como soporte de la masa autoadhesiva, por ejemplo para las cintas autoadhesivas, se usan materiales corrientes y normales para el especialista, como láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), velos, espumas, tejidos y láminas tejidas, así como papeles separadores (de pergamino, HDPE, LDPE). Esta relación no es definitiva.

40 La conducción del soporte, es decir, p. ej. de los materiales soporte recubiertos como papeles, láminas, velos (no tejidos), debe efectuarse ventajosamente bajo una cierta tensión.

45 En una forma de ejecución preferida, tras el recubrimiento sobre el soporte, la cinta autoadhesiva se vuelve a irradiar con luz UV. Según una variante ventajosa, se irradia brevemente con luz ultravioleta en un intervalo de longitud de onda de 200 hasta 400 nm, en función del fotogenerador de base empleado, utilizando concretamente lámparas de mercurio de alta o media presión, que funcionan con una potencia de 80 hasta 240 W/cm. La intensidad de radiación se adapta al respectivo rendimiento cuántico del fotogenerador de base.

50 Para el proceso puede ser de gran importancia que la cinta autoadhesiva se haga entrar en contacto con el agua durante o tras la reticulación UV - sobre todo si se necesita agua como catalizador o para la reticulación. En una variante la cinta autoadhesiva se conduce a través de un baño de agua y en otra variante a través de una cámara climática con alta humedad del aire. Las cintas autoadhesivas también se pueden guardar en una cámara climática con elevada humedad del aire. En una forma de ejecución muy preferida del proceso, la cinta autoadhesiva se calienta de nuevo tras la irradiación UV y la humectación con agua, lo cual, en una forma de ejecución muy preferida, puede ocurrir en un canal de secado. Para iniciar la reacción de reticulación se calienta la cinta autoadhesiva como mínimo a 80°C, y en una variante muy preferida a 100°C, como mínimo. Para calentar se pueden usar diversos radiadores capaces de ceder calor. En una forma de ejecución muy preferida se usan radiadores IR. Pero en formas de ejecución muy sencillas y prácticas también son adecuados los soplantes de aire caliente u otras máquinas térmicas accionadas mediante energía eléctrica.

60 En principio, la masa autoadhesiva de poliacrilato se puede reticular, adicionalmente, con haces de electrones. Como dispositivos de irradiación típicos se pueden utilizar sistemas de cátodo lineal, sistemas de barrido y sistemas de cátodo segmentado, siempre que se trate de aceleradores de haces de electrones. En Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints [Procesos con haces de electrones, en Química y tecnología de la formulación UV y EB para recubrimientos, tintas y pinturas], vol. 1, 1991, SITA, Londres, puede hallarse una descripción detallada del estado técnico y de los parámetros de proceso más importantes. Los voltajes de aceleración típicos se encuentran en el intervalo comprendido entre 50 kV y 500 kV, con preferencia entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación utilizadas oscilan entre 5 y 150 kGy, sobre todo entre 20 y 100 kGy.

ES 2 277 147 T3

En otra forma de ejecución de la presente invención la masa autoadhesiva de poliacrilato solo se irradia básicamente de manera estructurada. Este método para preparar poli-acrilatos estructurados mediante reticulación estructurada de mezclas de poliacrilato se caracteriza porque la mezcla polimérica básica se irradia con luz ultravioleta de tal manera, que solo ciertas partes de la mezcla polimérica se exponen a la radiación UV.

El proceso de preparación puede llevarse a cabo, en concreto, irradiando la mezcla polimérica básica a través de una máscara perforada, de manera que solo queden expuestas a la radiación UV ciertas zonas de la mezcla polimérica.

Como alternativa, la estructuración de la mezcla polimérica por endurecer se puede conseguir empleando, en vez de la máscara perforada, una lámina que en las zonas planas presenta una distinta permeabilidad a la luz UV, con lo cual ciertas zonas de la mezcla polimérica están expuestas a diferentes intensidades de la radiación UV.

El proceso anteriormente descrito está representado más adelante mediante la fig. 1.

Fig. 1

Representación gráfica de una reticulación estructurada por radiación UV a través de una máscara perforada

En la figura 1 se representa la irradiación de la masa de acrilato (2) a través de una máscara perforada (1), estando la masa de acrilato (2) sobre el soporte (3). Según la reivindicación principal, en la masa de acrilato (2) se ha mezclado un fotogenerador de base que, mediante el efecto de la luz UV (4) y del agua, produce a temperaturas altas (ΔT) una reticulación parcial de grupos epoxi del polímero (2). Los rayos ultravioleta (4) solo pueden atravesar la máscara (1) en las zonas perforadas (11), de tal manera que tras la irradiación queda la situación representada en la parte inferior de la figura: la masa autoadhesiva (2) presenta segmentos duros muy reticulados (21) junto a segmentos blandos no reticulados (22).

Las cadenas poliméricas de los bordes de las zonas duras penetran en las zonas blandas; por lo tanto las zonas duras, y de por sí muy viscosas, están ligadas con las zonas blandas impidiendo su movilidad, con lo cual se incrementa la consistencia estructural de la masa adhesiva. Además, estos segmentos duros aumentan la cohesión de la masa autoadhesiva. En cambio, los segmentos blandos (22) dan lugar a una ligera fluencia de la masa adhesiva sobre el sustrato, aumentando así la fuerza de adherencia y la pegajosidad (tack). Tanto el porcentaje de superficie irradiada como el tamaño de los segmentos tiene una gran influencia en las propiedades técnicas de adhesión.

También pertenece a la presente invención el empleo del poliacrilato como masa autoadhesiva, sobre todo para una cinta adhesiva, en que la masa autoadhesiva de poliacrilato está aplicada sobre una lámina soporte, formando una película sobre una o ambas caras.

Ejemplos

Los siguientes ensayos tomados como ejemplo sirven para explicar con más detalle el contenido de la presente invención, sin pretender limitarla innecesariamente mediante la selección de los ejemplos.

Métodos de ensayo

Para caracterizar las masas de poliacrilato y sus productos reticulados se emplearon los métodos de ensayo que se describen a continuación:

Resistencia al cizallamiento (ensayos A1, A2)

Sobre una superficie de acero lisa y limpia se pegó una tira de cinta adhesiva de 13 mm de ancho. La superficie aplicada fue de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). A continuación se procedió del modo siguiente:

Ensayo A1: a la temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva y se midió el tiempo hasta la caída del peso.

Ensayo A2: a 70°C se fijó un peso de 0,5 kg a la cinta adhesiva y se midió el tiempo hasta la caída del peso.

Los tiempos de resistencia al cizallamiento están indicados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Fuerza de adherencia a 180° (ensayo B)

Sobre unas planchas de acero, lavadas dos veces con acetona y una vez con isopropanol, se pegó una tira de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva de acrilato, aplicada en forma de capa sobre poliéster. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el sustrato con un peso 2 kg. Luego la cinta adhesiva se arrancó enseguida del sustrato, a

ES 2 277 147 T3

300 mm/min. y con un ángulo de 180°, midiendo la fuerza empleada para ello. Todas las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente.

Los resultados se indican en N/cm y son el promedio de tres mediciones.

5

Determinación del contenido en gel (ensayo C)

Unas muestras de adhesivo exentas de disolventes y cuidadosamente secadas se introdujeron en una bolsita de velo de polietileno (velo "Tyvek"), que luego se cerró soldándola. Por la diferencia de peso entre las muestras, antes y después de la extracción con tolueno, se calcula el valor de gel, es decir la proporción en peso de polímero insoluble en tolueno.

15 *Proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora*

El cizallamiento y tratamiento térmico del adhesivo termofusible de acrilato se efectuó en la amasadora-dosificadora Rheomix 610p de la firma Haake. Como unidad de accionamiento se usó el aparato Rheocord RC 300p, regulado mediante el programa PolyLab System. La amasadora se cargó respectivamente con 52 g de masa autoadhesiva de acrilato pura (~80% de llenado). Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de amasado de 120°C, a un número de revoluciones de 60 rpm y con un tiempo de amasado de 6 horas. A continuación, dentro de lo posible, las muestras se disolvieron de nuevo y se determinó el contenido de gel según el ensayo C.

25 *Irradiación UV*

Para la irradiación UV se utilizó un aparato de la firma Eltosch. El aparato consta de una lámpara UV de Hg, de media presión y 120 W/cm de intensidad. Las muestras de cinta se pasaron por el aparato a una velocidad de 20 m/min. y se irradiaron en varias pasadas para aumentar la dosis de radiación. La dosis de UV se midió con el "Power-Puck" de la firma Eltosch. La dosis de radiación en cada pasada fue aproximadamente de 140 mJ/cm² en la región UV-B y de 25 mJ/cm² en la región UV-C.

35 *Fotogeneradores de base*

Se preparó bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina (XIIa) siguiendo las instrucciones del Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry, vol. 31, 3013 - 3020 (1993).

La síntesis de la 4,4'-[bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]-trimetilen]dipiperidina (XIIb) se llevó a cabo según una receta de Macromolecules 1997, 30, pág. 1304-1310.

Regulador

La síntesis del bis-2,2'-feniletil-tiocarbonato se realizó partiendo de bromuro de 2-feniletilo con disulfuro de carbono e hidróxido sódico, según una receta de Synth. Communications 18 (13), págs. 1531-1536, 1988. Rendimiento tras la destilación: 72%. RMN-¹H (CDCl₃) δ(ppm): 7,20-7,40 (m, 10 H); 1,53, 1,59 (2 x d, 6 H), 3,71, 3,81 (2 x m, 2 H).

50

Ejemplo 1

Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 40 g de ácido acrílico, 360 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,55 g de bis-2,2'-fenil-etiltiocarbonato y 170 g de acetona. Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

A continuación, el polímero se mezcló en solución con 5% en peso de bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina y seguidamente se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se realizó el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET, mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m², se irradió en varias pasadas con luz UV, siguiendo el método anteriormente descrito, y después se temperó a 140°C durante 20 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

65

ES 2 277 147 T3

Ejemplo 2

Se procedió de manera análoga al ejemplo 1. Como fotogenerador de base se añadió un 5% en peso de 4,4'-[bis-[[2-nitrobencil)oxi]carbonil]-trimetilen]dipiperidina.

5

Ejemplo 3

Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 30 g de ácido acrílico, 100 g de acrilato de n-butilo, 270 g de acrilato de 2-etil-hexilo, 0,55 g de bis-2,2'-feniletitiocarbonato y 170 g de acetona. Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

15

A continuación, el polímero se mezcló en solución con 3% en peso de bis[[2-nitrobencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina y seguidamente se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se realizó el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET, mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m², se irradió en varias pasadas con luz UV, siguiendo el método anteriormente descrito, y después se temperó a 140°C durante 20 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

20

Ejemplo 4

Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 8 g de metacrilato de glicidilo, 100 g de acrilato de isobornilo, 292 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,55 g de bis-2,2'-feniletitiocarbonato y 170 g de acetona:bencina de punto de ebullición 60/95 (1:1). Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de bencina. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

30

A continuación, el polímero se mezcló en solución con 3% en peso de bis[[2-nitrobencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina y seguidamente se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se realizó el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET, mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m²; la muestra se guardó durante un día a 60°C y a 98% de humedad relativa, se irradió en varias pasadas con luz UV, siguiendo el método anteriormente descrito, y después se temperó a 140°C durante 20 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 5

Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 12 g de metacrilato de 2-isocianoetilo, 100 g de acrilato de isobornilo, 288 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,55 g de bis-2,2'-feniletitiocarbonato y 170 g de acetona:bencina de punto de ebullición 60/95 (1:1). Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de bencina. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

45

A continuación, el polímero se mezcló en solución con 4% en peso de bis[[2-nitrobencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina y seguidamente se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se realizó el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET, mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m², se irradió en varias pasadas con luz UV, siguiendo el método anteriormente descrito, y después se temperó a 140°C durante 20 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

55

Ejemplo 6

Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 28 g de ácido acrílico, 80 g de metacrilato de metilo, 292 g de acrilato de 2-etil-hexilo, 0,40 g de bis-2,2'-feniletitiocarbonato y 170 g de acetona. Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la

65

ES 2 277 147 T3

reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

5 A continuación, el polímero se mezcló en solución con 8% en peso de bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina y seguidamente se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se realizó el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET, mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m², se recubrió con una lámina de PET siliconada, se tapó con una máscara de 60 μm de ancho de malla y 40%
10 de paso, se irradió con luz UV y, después de retirar la máscara, se temperó a 120°C durante 10 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo de referencia R1

15 Un reactor corriente de vidrio de 2 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 40 g de ácido acrílico, 360 g de acrilato de 2-etilhexilo, 0,55 g de bis-2,2'-fenil-etiltiocarbonato y 170 g de acetona. Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas, agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,3 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64® de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta
20 temperatura externa. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 0,3 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó, respectivamente, con 100 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 48 h y se enfrió a temperatura ambiente.

Seguidamente el polímero se concentró en una estufa de vacío a 80°C y a una presión de 10 Torr. Luego se llevó a cabo el proceso de termofusión en la amasadora-dosificadora. Para su reticulación, el adhesivo termofusible de acrilato se aplicó sobre una lámina de PET mediante una máquina de cilindros de laboratorio calentable, formando una capa de 50 g/m², se irradió en varias pasadas con luz UV, siguiendo el método anteriormente descrito, y después se temperó a 140°C durante 20 minutos. Por último, las muestras se probaron según los métodos de ensayo A y B.

Resultados

30 A continuación figuran los resultados de los ejemplos 1 a 6. Se probaron dos fotogeneradores de base distintos: bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]hexan-1,6-diamina (XIIa) y 4,4'-[bis[[2-nitroencil)oxi]carbonil]-trimetilen]dipiperidina (XIIb). Asimismo se ensayaron diferentes mecanismos de reticulación. En los ejemplos 1 a 3 se reticularon los grupos carboxilo de las masas autoadhesivas de poliácrlato. En el ejemplo 4 se ensayó la reticulación mediante grupos epoxi y en el ejemplo 5 mediante grupos isocianato. En el ejemplo 6, el adhesivo termofusible de acrilato de la presente invención se irradió selectivamente a través de una máscara, creándose por lo tanto una masa autoadhesiva estructurada mediante la técnica de fotogeneración de bases.

40 Para comprobar su idoneidad como adhesivo termofusible se sometieron todos los ejemplos a un proceso de termofusión. Después de polimerizar y mezclar con el fotogenerador de base se eliminó el disolvente y después el adhesivo termofusible se trabajó durante 6 horas a 120°C en la amasadora. Durante este tiempo, en ninguno de los ejemplos 1 a 6 se vio un incremento del momento de giro, indicativo de gelificación y por lo tanto de inestabilidad térmica. Para confirmarlo se determinó asimismo el valor de gel. Todos los valores medidos fueron de 0 y, por tanto, corroboraron la estabilidad térmica del adhesivo termofusible de acrilato.

45 Para examinar su idoneidad como masas autoadhesivas también se determinaron las propiedades técnicas de adhesión, incluyendo una muestra de referencia R1 que tenía la misma composición comonomérica que el ejemplo 1, pero sin ningún fotogenerador de base. Teniendo en cuenta que las propiedades técnicas de adherencia dependen sobre todo del buen resultado de la reticulación del adhesivo termofusible, en la siguiente tabla se indican igualmente las dosis de radiación UV en las regiones UV-C y UV-B.

55

60

65

| Tabla 1 | | | | |
|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--|----------------------------------|
| Ejemplo | Dosis UV [mJ/cm ²] | TRC 10 N, TA [min.] (ensayo A1) | TRC 5 N, 70°C [min.] (ensayo A2) | FA-Acero [N/cm] (ensayo B) |
| 1 | UV-C: 150 UV-B: 840 | +10.000 | +10.000 | 4,1 |
| R1 | UV-C: 150 UV-B: 840 | 325 | 15 | 1,8 |
| 2 | UV-C: 150 UV-B: 840 | +10.000 | +10.000 | 4,2 |
| 3 | UV-C: 150 UV-B: 840 | 7.685 | 4.520 | 3,9 |
| 4 | UV-C: 200 UV-B: 1120 | 1.240 | 2.295 | 4,3 |
| 5 | UV-C: 200 UV-B: 1120 | 1.550 | 1.155 | 4,2 |
| 6 | UV-C: 300 UV-B: 1680 | 2.475 | 3.420 | 5,1 |
| 50 g/m ² aplicados sobre lámina de PET | | | | |
| TRC: tiempos de resistencia al cizallamiento | | | | |
| FA: fuerza de adherencia | | | | |

La comparación entre los ejemplos 1 y R1 demuestra que la adición del fotogenerador de base mejora claramente el proceso de reticulación de la masa autoadhesiva. La cohesión (resistencia al cizallamiento) del ejemplo 1 es mucho mayor. Además el ejemplo de referencia se parte cohesivamente durante la medición de la fuerza de adherencia, de lo cual puede deducirse que la cinta adhesiva apenas está reticulada. Los ejemplos 2 a 5 demuestran que se pueden usar fotogeneradores de base distintos, que la cohesión de la masa autoadhesiva se puede regular definitivamente mediante la composición comonomérica del adhesivo termofusible de acrilato de la presente invención y que para la reticulación se pueden emplear diversos grupos funcionales. El ejemplo 6 ofrece la posibilidad de preparar también masas autoadhesivas estructuradas, mediante una reticulación específica en la superficie de las mismas.

ES 2 277 147 T3

REIVINDICACIONES

1. Masa autoadhesiva de poliacrilato que contiene esencialmente un polímero formado por

a) una mezcla comonomérica de

a1) ácido acrílico y/o ésteres del ácido acrílico de la fórmula siguiente



donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y R^2 es una cadena alquílica de 1-20 átomos de C,

en una proporción del 55-99% en peso, respecto al componente (a),

a2) monómeros olefínicamente insaturados, dotados de grupos funcionales, sobre todo de grupos hidroxilo, ácido sulfónico, éster, éter, anhídrido, epoxi, amido, amino, aromáticos, heteroaromáticos y/o heterocíclicos, en una proporción del 0-30% en peso, respecto al componente (a),

a3) acrilato o metacrilato en una proporción del 1-15% en peso, respecto al componente (a), con al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con una base c) generada fotoquímicamente, agregando, si es preciso, un catalizador,

y está reticulada térmicamente, al menos parcialmente, con la base c) en una proporción del 0,01-25% en peso, respecto a la mezcla polimérica global.

2. Masa autoadhesiva de poliacrilato según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como monómeros a1) se usan los de tipo acrílico a base de ésteres de ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, sobre todo de 4 hasta 9 átomos de C, concretamente acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y/o sus isómeros ramificados, como p. ej. el acrilato de 2-etilhexilo.

3. Masa autoadhesiva de poliacrilato según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque, para los monómeros a3), se emplean comonómeros con al menos un grupo ácido carboxilo, un grupo isocianato o un grupo epoxi, preferentemente metacrilato de glicidilo, ácido acrílico, ácido metacrílico o metacrilato de 2-isocianatoetilo.

4. Masa autoadhesiva de poliacrilato según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque, para generar fotoquímicamente la base (c), se utilizan O-aciloximas, derivados de anilida, sales amónicas o compuestos organometálicos, como fotogeneradores que liberan una base por radiación UV.

5. Proceso para preparar masas autoadhesivas de poliacrilato, partiendo de polímeros formados por

a) una mezcla comonomérica de

a1) ácido acrílico y/o ésteres del ácido acrílico de la fórmula siguiente



donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y R^2 es una cadena alquílica de 1-20 átomos de C,

en una proporción del 55-99% en peso, respecto al componente (a),

a2) monómeros olefínicamente insaturados, dotados de grupos funcionales, sobre todo de grupos hidroxilo, ácido sulfónico, éster, éter, anhídrido, epoxi, amido, amino, aromáticos, heteroaromáticos y/o heterocíclicos, en una proporción del 0-30% en peso, respecto al componente (a),

a3) acrilato o metacrilato en una proporción del 1-15% en peso, respecto al componente (a), con al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con la base (c) generada por b), agregando, si es preciso, un compuesto catalítico, y

b) al menos un fotogenerador de base, en una proporción del 0,01-25% en peso respecto a la mezcla polimérica global,

de tal modo que el fotogenerador de base (b) se incorpora a la mezcla o se copolimeriza, y el polímero sin disolvente, o ampliamente liberado de disolvente, junto con el fotogenerador de base (b), se aplica sobre un soporte mediante el

ES 2 277 147 T3

proceso de termofusión y se irradia con luz UV, durante o tras la aplicación, con lo cual se crea fotoquímicamente una base (c) y, a continuación, la masa se reticula térmicamente al reaccionar, como mínimo, el componente (a3) con la base (c).

5 6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el disolvente se extrae en caliente y al vacío.

7. Proceso según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado** porque el polímero se deposita sobre un film de agua y luego se transfiere al material soporte, de manera que el agua contribuye preferentemente a reticular la masa autoadhesiva.

10 8. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque la irradiación con luz UV tiene lugar durante el recubrimiento.

15 9. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva de poliacrilato se irradia sobre el material soporte con luz UV por toda la superficie y a continuación se calienta como mínimo a 80°C, preferiblemente a unos 100°C, para la reticulación térmica.

20 10. Proceso según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque, para preparar poliacrilatos estructurados se realiza una reticulación estructurada, irradiando el polímero base con luz ultravioleta de tal modo, que solo ciertas zonas de la mezcla polimérica queden expuestas a la radiación UV.

25 11. Proceso según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el polímero base se irradia con luz ultravioleta a través de una máscara perforada, con lo cual solo quedan expuestas a la radiación UV ciertas zonas de la mezcla polimérica.

12. Proceso según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque el polímero base se irradia con luz ultravioleta a través de una lámina que presenta áreas de diferente permeabilidad a la luz UV, con lo cual solo quedan expuestas a la radiación UV ciertas zonas de la mezcla polimérica.

30 13. Uso de la masa autoadhesiva de poliacrilato según una de las reivindicaciones 1 a 4, o de la masa termofusible preparada según una de las reivindicaciones 5 a 12, para cintas o tiras autoadhesivas recubiertas por una o ambas caras con la masa autoadhesiva de poliacrilato.

35

40

45

50

55

60

65