



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 076**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01940573 .7**

96 Fecha de presentación : **15.06.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1297023**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de masas adhesivas de contacto reticulables, a base de acrilato.**

30 Prioridad: **15.06.2000 DE 100 29 554**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.04.2010

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

72 Inventor/es: **Diamantis, Nico;**
Husemann, Marc y
Zöllner, Stephan

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 336 076 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

Procedimiento para la fabricación de masas adhesivas de contacto reticulables, a base de acrilato.

5 La presente invención, se refiere a un procedimiento para la fabricación de poliacrilatos funcionalizados con enlaces dobles, provistos de propiedades adherentes, cuya cohesión, se fortalece mediante una reticulación inducida por radiación, así como a una cinta adhesiva equipada con esta masa adhesiva de poliacrilato.

10 Los adhesivos adherentes fundidos de contacto, son compuestos que unifican las propiedades de los adhesivos fundidos con las propiedades de las masas adhesivas fundidas de contacto. Los adhesivos adherentes fundidos de contacto (autoadhesivos), funden a unas temperaturas elevadas, y mediante el enfriamiento, forman una capa adhesiva permanente, la cual sobrefluye, de una forma adherente, mediante el contacto con un sustrato. En combinación con diferentes sustratos, como por ejemplo, papel, tejidos, metal y películas plásticas, pueden fabricarse una gran cantidad de productos distintos, de una forma especial, cintas autoadhesivas, así como etiquetas. Estos productos autoadhesivos o autoadherentes, tienen un campo de aplicación en la industria del automóvil, como por ejemplo, para la fijación o la obturación o en la industria farmacéutica, como por ejemplo, en los emplastos de sustancias activas.

15 La temperatura de recubrimiento típica, para los adhesivos fundidos de contacto o autoadhesivos, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre aproximadamente 80 y aproximadamente 180°C. Con objeto de obtener una temperatura de recubrimiento lo más baja posible, el peso molecular de los adhesivos de contacto fundidos, a recubrir, debería ser lo más bajo posible. Por otro lado, la masa adhesiva de contacto (autoadherente), debe presentar un determinada cohesión, de tal forma que, mediante la aplicación, la cinta autoadhesiva de contacto, no se deslice, con respecto al sustrato. Con objeto de aumentar la cohesión, es también esencial, otra vez, un alto peso molecular.

20 Con objeto de solucionar ese problema, se desarrollaron polímeros, los cuales poseían un peso molecular relativamente bajo, pero que contenían un doble enlace a lo largo de las cadenas laterales. Estos polímeros, como por ejemplo los acrilatos de poliéster o los acrilatos de poliuretano, pueden reticularse con radiación UV ó con radiación ionizante, de una forma eficiente, a través de los enlaces dobles, los cuales, de todos modos, solamente tienen unas limitadas propiedades adherentes.

25 En las masas autoadhesivas de contacto a base de acrilato, para la promoción de la reticulación, se añaden acrilatos multifuncionales, como por ejemplo, metacrilatos, antes de la reticulación, los cuales aumentan la reactividad de la reticulación y, con ello, también, la cohesión, los cuales, no obstante, sólo reaccionan a través de un mecanismo en dos etapas, durante la radiación (unión al polímero y, a continuación, reacción de reticulación, a través de los enlaces dobles del acrilato, todavía libres), y con ello, presentan una reducida eficiencia de reticulación.

30 El principio de la funcionalización de los enlaces dobles, a través de la copolimerización, no puede trasladarse al adhesivo de contacto de acrilato, ya que, aquí, los correspondientes acrilatos, se fabrican mediante la polimerización por radicales libres. Mediante ello, todos los enlaces dobles, reaccionan, en un procedimiento de polimerización, o aparecen gelificaciones durante la polimerización. Un ejemplo, para ello, es el que se representó por parte de Pastor (documento de patente estadounidense US 4.234.662 A), el cual aplicó acrilato de alilo ó, respectivamente, metacrilato de alilo, a la copolimerización. Un problema central, no obstante, es el que subyace en la copolimerización de estos compuestos, los cuales, por regla general, gelifican durante el proceso de polimerización por radicales. Adicionalmente, además, a raíz de la relativamente reducida reactividad de los grupos alquilo, en cuanto a lo referente a una reacción de reticulación, son necesarias unas drásticas condiciones de ensayo. De una forma particular, unas altas temperaturas o una prolongada duración de la radiación. Para la aplicación, como masas adhesivas de contacto (autoadhesivas) reticuladas, los polímeros de acrilato modificados con alilo, son por lo tanto poco apropiados.

35 Una posibilidad adicional, para la funcionalización de los dobles enlaces, es la consistente en las reacciones de análogos polímeros. De una forma general, las reacciones de análogos polímeros, pueden realizarse en solución o a partir de los fundentes. En la patente europea EP 0 608 981 B1, se hace también asimismo alusión a la problemática de la gelificación con enlaces dobles. Esto viene apoyado mediante diversas reacciones adicionales de análogos polímeros. Así, de este modo, se hacen reaccionar poliacrilatos con grupos de ácidos carboxílicos, grupos hidroxilo, grupos epoxi y grupos amino, en una reacción de análogos polímeros con compuestos que contienen enlaces dobles; véase a dicho efecto, el documento de patente estadounidense US 4.665.106 A. Esta reacción, no obstante, debido a la reducida estabilidad térmica de los componentes participantes, no pudo aplicarse a los fundentes calientes. Adicionalmente, además, surgieron inconvenientes, debidos al hecho de que, para evitar una gelificación, debieron añadirse grandes cantidades de reguladores al poliacrilato.

40 Por esa razón, para los fundentes en caliente de acrilato, en el documento de patente estadounidense US 5.536,759 A, se procedió a describir la reacción de poliacrilatos que contenían grupos hidroxilo o grupos de ácidos carboxílicos, con 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metil)benzol (m-TMI), en solución con un subsiguiente procedo de acabado del fundente en caliente.

45 Por otro lado, las ventajas y, respectivamente, las desventajas de los procedimientos individuales, se encuentran descritas (Chemie Ingenieur Technik (70), 1998, páginas 560-566): "Las reacciones de análogos polímeros en los fundentes, hacen posible dos procesos que, de otro modo, avanzarían de una forma separada, el uno con respecto al

otro. En primer lugar, tiene lugar la reacción: puesto que, el medio de reacción, es el fundente, puede empezarse ya, durante la reacción, con el trabajo de dar la forma, mediante proceso de extrusión. De este modo, no hará falta ningún recipiente de reacción adicional, ni ningún proceso de acabado de ninguna clase. La falta de disolvente, complica, no obstante, el avance de la reacción, en muchos aspectos, como por ejemplo, la heterogeneidad de la mezcla de reacción y la difusión relativamente lenta de los reactivos, el uno con respecto al otro.

Así, pues, el procedimiento descrito en el documento de patente europea EP 0 608 981 B1, muestra las principales desventajas de una reacción de análogos polímeros, en solución. Sería por lo tanto con ello altamente deseable, el poder disponer de un procedimiento para las masas adhesivas de contacto, a base de acrilato, el cual permitiera reacciones de los análogos polímeros del fundente.

Un problema central, reside en el hecho de la lenta difusión de los reactivos. Esto puede únicamente solucionarse mediante el aumento de la temperatura de reacción, el cual mejora la reactividad de los componentes individuales, los unos con los otros. Aquí, no obstante, subyacen, no obstante, las fronteras o márgenes naturales para las masas adhesivas de contacto a base de acrilato.

Por esta razón, para las reacciones para análogos polímeros, a partir de los fundentes, por regla general, se aplican materiales termoplásticos, los cuales se procesan y se funcionalizan a altas temperaturas. Así, de este modo, se hacen reaccionar, por ejemplo, termoplásticos de poliestireno-anhídrido de ácido maléico, a unas temperaturas correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 180°C hasta los 200°C (Chemie Ingenieur Technik (70), 1998, páginas 560-566 y Chemie Ingenieur Technik (71) 1999, páginas 1418-1421). Adicionalmente, además, en el fundente, se pone en reacción poliéster con anhídrido del ácido maléico (Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 1693-1702 (1999)). Ambos procedimientos, son apropiados para, pero no para las masas adhesivas de contacto a base de acrilatos, con enlaces doble. En Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 1693-1702 (1999), se lleva a cabo una funcionalización mediante injerto por radicales, la cual, no obstante, no puede utilizarse para la funcionalización con dobles enlaces, debido al hecho de que, los enlaces de vinilo, se polimerizan enseguida y, así, de este modo, no se encuentran ya más a disposición para una reticulación posterior, sobre el portador. Según el estado actual de la técnica, se utilizan polimerizados (Chemie Ingenieur Technik (70), 1988, páginas 560-569) para las masas adhesivas de contacto (masas autoadhesivas), las cuales presentan unas temperaturas de transición vítrea demasiado altas, y que presentarían unas temperaturas de reacción demasiado altas, en su transmisión sobre las masas adhesivas de contacto a base de acrilato (en las altas temperaturas aplicadas, aparecen ya unas fuertes coloraciones del polímero, mediante la reacción producida por ejemplo por los iniciadores térmicamente descomponibles que permanecen en el proceso de polimerización, o por la descomposición de los copolímeros individuales, como por ejemplo, el tert-butilacrilato, a una temperatura por encima de los 160°C, así como también poseen una alta proporción de anhídrido del ácido maléico, el cual el cual coloca muy alta la temperatura de transición vítrea, muy fuertemente.

También, en el procedimiento descrito en el documento de patente estadounidense US 5.536.759, para la reacción del polimerizados con 1-(1-isocianato-1-metil-etil)-3-(1-metiletetil)benzol (m-TMI) en solución, no puede transferirse al procedimiento anteriormente descrito, arriba, ya que, además de la alta toxicidad del isocianato, la reactividad de la reticulación, después del recubrimiento, sería demasiado pequeña.

El documento de patente europea EP 458 164 A, describe soluciones de copolimerizados a base de (met)acrilato y anhídrido del ácido maléico, en donde, acontece una reacción de conversión con alilamina. A continuación, tiene lugar un proceso de irradiación con luz UV o con electrodos. En esta etapa, tienen lugar, en la polimerización, tanto polimerizaciones como también la reacción de conversión entre el poli(acrilato) y los monómeros reactivos (aquí, en este caso, alilamina). No se describe ninguna reacción de conversión, en masa.

Como desventaja agravante y general que aparece en todos los procedimientos descritos hasta ahora, cabe destacar la reducida reactividad de la reticulación después del recubrimiento. Los compuestos de vinilo, presentan una reducida reactividad, frente a los radicales producidos para la reticulación, de tal forma que, la reticulación, avanza sólo de una forma incompleta y con un reducido efecto. Predominan reacciones competidoras, que no conducen a la reticulación adhesiva deseada, como una saturación de los radicales producidos, mediante el oxígeno del aire, o mediante resinas añadidas. La deficiente gobernabilidad de la reticulación, puede no obstante ser muy problemática, por ejemplo, para el procedimiento de envejecimiento de las masas adhesivas de contacto, ya que, éstas, si no reaccionan todos los dobles enlaces durante la reticulación, en el caso de prolongados transcurros de tiempo de almacenaje, presentan un gran potencial de post-reticulación, así como también pueden reaccionar mediante la influencia de la luz ultravioleta, o del oxígeno o respectivamente, del ozono, y perder fuerza de adherencia de una forma remarcable.

Así, por lo tanto, pueden hacerse reaccionar compuestos, los cuales pueden reaccionar de una forma rápida y sin una gelificación, en una reacción de polimerización, y que necesiten un procedimiento de procesado, el cual permita un procesado exento de gel y un recubrimiento de sobre un soporte o portador, con la finalidad conseguir nuevas y modernas cintas adhesivas de contacto, a base de acrilatos, funcionalizados, con dobles enlaces reactivos, los cuales puedan reticularse con una alta reactividad, mediante radiación actínica.

Es una finalidad de la presente invención, el poner a disposición un procedimiento para la fabricación de masas adhesivas de contacto (autoadhesivas), a base de acrilato, las cuales presenten, a la temperatura ambiente, un comportamiento viscoelástico, y que no presenten los inconvenientes correspondientes al estado actual de la técnica. Adicio-

ES 2 336 076 T3

5 nalmente, además, debe evitarse una gelificación de las masas adhesivas de contacto, durante el proceso de fusión en caliente, de una forma particular, que no se pierda la estabilidad térmica de la masa adhesiva de contacto, mediante la formación de dobles enlaces, que la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, provisto de dobles enlaces, sea susceptible de poderse aplicar, a partir de su estado fundido, sobre un soporte o portador, a modo de recubrimiento, y que reticule con una alta eficiencia de reticulación.

10 Esta finalidad, puede solucionarse, de una forma sorprendente e imprevisible para la persona experta en el arte especializado de la técnica, mediante un procedimiento como el que se representa en la reivindicación principal de las reivindicaciones adjuntas. Las restantes reivindicaciones, se refieren a desarrollos adicionales ventajosos de este procedimiento.

15 La reivindicación principal, se refiere a un procedimiento para la fabricación de masas adhesivas de contacto a base de acrilato, reticuladas, en la cuales,

• en primer lugar, se procede a producir poliacrilatos, mediante (co-)polimerización por radicales libres, a partir de los siguientes monómeros:

20 a) monómeros de ácido acrílico y de ácido metacrílico, de la siguiente estructura



30 con $R_1 = H$ ó CH_3 ,

y $R_2 =$ una cadena de alquilo, con 2-20 átomos de C,

con un porcentaje del 45-99,5%, en peso, en mezcla de monómeros,

35 b) uno o más anhídridos de ácidos carboxílicos, los cuales contienen enlaces dobles olefínicos,

con un porcentaje del 0,5-25%, en peso, en mezcla de monómeros, y, de una forma más preferible,

con un porcentaje del 1-5%, en peso, en mezcla de monómeros,

40 c) otros monómeros adicionales, olefínicamente insaturados, que poseen grupos funcionales A,

con un porcentaje del 0-30%, en peso, en mezcla de monómeros,

45 • los polímeros de esta forma fabricados, se concentran en una masa de poliacrilato, cuyo contenido en disolvente, es de un porcentaje de $\leq 0,5$ partes en peso,

50 • se añaden más monómeros a la masa de poliacrilato, a cuyo efecto, éstos monómeros, poseen como mínimo dos grupos funcionales B y C, en donde, los grupos B, pueden llevar a cabo reacciones de análogos polímeros con anhídridos de los ácidos carboxílicos y, los grupos C, son grupos susceptibles de poderse reticular, y tiene lugar una reacción entre los grupos funcionales B y el anhídrido del ácido carboxílico, la cual une los monómeros que contienen grupos funcionales B, a los polímeros, como cadenas laterales,

55 • después de la reacción entre los grupos funcionales B y el anhídrido de ácido carboxílico, se procede a aplicar, la masa adhesiva de contacto, a partir del fundente, sobre un soporte,

• se procede a realizar una reticulación del polímero, sobre el soporte, mediante una radiación rica en energía.

60 El procedimiento, permite la introducción de los grupos funcionales en el polímero, el cual permanece a disposición, bajo unas condiciones suaves, para una posterior radiación eficiente, sin que se hayan utilizado los grupos funcionales que posibilitan la reticulación, durante su proceso de polimerización, o que hayan perdido su funcionalidad.

65 Mediante la introducción de los compuestos que contienen los grupos funcionales B y C, después de la ya realizada polimerización, los grupos funcionales B y C que son reactivos para la reticulación, conservan su reactividad, también después de la incorporación en las cadenas del polímero. Los grupos funcionales, los cuales presentan una alta eficiencia para la reacción de reticulación, pueden introducirse en los polímeros, aún si estos grupos funcionales, perdieran su funcionalidad, mediante una polimerización por radicales.

ES 2 336 076 T3

Los pesos moleculares medios (peso medio M_w) de las masas adhesivas de contacto que se originan mediante la polimerización por radicales, se eligen de tal forma que, éstos, sean los correspondientes a los valores usuales para las masas de poliacrilato, es decir, los correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 100.000 y 2.000.000; de una forma especial, para el empleo posterior como adhesivo de contacto fundente, se fabrican masas adhesivas de contacto, con pesos moleculares medios (peso medio M_w) correspondientes a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 100.000 a 800.000, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 100.000 a 400.000 g/mol. La polimerización, puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico, en presencia de agua, o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. Debe asimismo pretenderse, mantener la cantidad de disolvente, lo más baja que sea posible.

El tiempo de polimerización, en dependencia de la cantidad a hacer reaccionar y de la temperatura, es la correspondiente a período comprendido entre 8 y 49 horas. Cuanto más alta es la temperatura que se haya elegido, más alta es la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, es decir, cuanto más alta sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, más corto podrá elegirse el período de tiempo correspondiente al transcurso de la reacción.

Es ventajoso, en el sentido de la presente invención, el conducir el proceso, de tal forma que, la adición de los monómeros que poseen los grupos funcionales B y C, y la reacción de los grupos funcionales B con el anhídrido del ácido carboxílico, acontezca directamente después de la etapa de concentración.

En un desarrollo posterior de la invención, el proceso correspondiente a este procedimiento, se realiza en una extrusionadora, habiéndose acreditado para ello, de una forma muy apropiada, una extrusionadora del tipo de doble husillo helicoidal (como por ejemplo, una extrusionadora de Werner & Pfleiderer, del modelo ZSK 40) o una co-amasadora (por ejemplo, de la marca Buss) (extrusión reactiva). La masas adhesivas de contacto a base de acrilato fabricadas mediante polimerización por radicales, se concentran en la extrusionadora y, allí, se liberan del disolvente. En concordancia con la presente invención, el contenido en disolvente, en la masa polímera, asciende a un valor, después del proceso de concentración, correspondiente a un nivel que se encuentra por debajo del 0,5%, en peso. Después de la concentración, acontece la adición los componentes provistos de los grupos funcionales B y C, en la extrusionadora o, respectivamente, en la co-amasadora, de una forma preferible, mediante proceso de adición. Aquí, tiene lugar la reacción entre los grupos funcionales B y los grupos de anhídrido de ácido carboxílico incorporados en las cadenas del polímero. En una forma preferida de presentación del procedimiento en concordancia con la presente invención, la adición, puede tener lugar en una segunda extrusionadora. Mediante la regulación de la carga de paso (revoluciones por minuto), la temperatura de la amasadora, y la cantidad del catalizador eventualmente incorporado, se ajustan las condiciones óptimas de reacción. Adicionalmente, además, la geometría del husillo helicoidal de la extrusionadora, debería elegirse para que fuera de un cizallamiento relativamente reducido, con objeto de evitar gelificaciones en el proceso.

En el sentido de la presente invención, de una forma ventajosa, pueden utilizarse todos los compuestos que contienen los grupos C que son susceptibles de poder reticular, los cuales, además, poseen una función hidroxilo, la cual puede reaccionar con el anhídrido del ácido carboxílico.

Además de los compuestos sustituidos por grupos hidroxilo, son también utilizables, de una forma favorable, para el procedimiento en concordancia con la presente invención, los compuestos que contienen grupos C susceptibles de poder reticular, los cuales contengan otros grupos funcionales, los cuales pueden reaccionar, de una forma directa o mediante catalizadores, con anhídrido de ácido carboxílico, de una forma particular, en el sentido de una reacción vinculada. Tales tipos de grupos funcionales, son bien conocidos por parte de la persona experta en el arte especializado de la técnica, pudiéndose aquí citar, a título de ejemplo, y sin limitarlos de una forma innecesaria, en cuanto a lo referente a su número, los siguientes:

Grupos alquilo, grupos mercapto, grupos tioéter, grupos amino sustituidos e insustituidos, oxazolina y/o grupos amido insustituidos o sustituidos, pero también, todos los demás, en el sentido anteriormente representado, arriba, con grupos funcionales que reaccionan con anhídridos de ácidos carboxílicos.

Con objeto de garantizar una buena y eficiente reticulación del polímero, como grupos B susceptibles de reticulación, se utilizan, de una forma sobresaliente, grupos vinilo o, de una forma todavía más preferible, grupos acrilato o metacrilato, y éstos, también, en forma de sus derivados sustituidos.

Como monómeros que contienen grupos funcionales B y C, se añaden por lo tanto, de una forma ventajosa, en el sentido de la concepción de la presente invención, acrilatos que contiene grupos hidroxilo, como por ejemplo, de una forma muy preferible, el acrilato de 2-hidroxietilo (2-HEA, 2-hidroxietiléster del ácido acrílico), acrilato de hidroxipropilo, (3-hidroxipropiléster del ácido acrílico) y metacrilatos que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo, el metacrilato de 2-hidroxietilo (2-HEMA, 2-hidroxietiléster del ácido metacrílico), metacrilato de hidroxipropilo, (3-hidroxipropiléster del ácido metacrílico) y/o compuestos de vinilo, como por ejemplo, butoximetilacrilamida, ó compuestos amino sustituidos, como por ejemplo, el metacrilato de butilaminoetilo.

La porción molar del compuesto funcionalizado mediante los grupos B y C, a añadir, se elegirá, además, por lo tanto.

La porción molar del compuesto funcionalizado mediante los grupos B y C, corresponde, de una forma preferible, a la cantidad molar de los anhídridos de ácidos carboxílicos que se están polimerizados en la cadena de poliacrilato, si bien ésta puede elegirse como siendo mayor o menor que ésta.

ES 2 336 076 T3

La cantidad del compuesto funcionalizado mediante los grupos B y C, a añadir, se elegirá, a dicho efecto, de una forma muy preferible, de tal forma que, el valor de la relación molar del número η_B de los grupos funcionales B de los monómeros a añadir, con respecto al número η_{CSA} de las unidades de anhídrido de ácido carboxílico que están polimerizadas, η_B/η_{CSA} , seas el correspondiente a un valor comprendido, dentro de unos amplios márgenes situados entre 0,8 y 1,2 y, de una forma muy ventajosa, entre 0,1 y 1, de tal forma que el valor de η_B/η_{CSA} es ≤ 1 .

En una variante preferida del procedimiento en concordancia con la presente invención, se procede a añadir una cantidad de los compuestos funcionalizados mediante los grupos funcionalizados B y C, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes comprendidos entre un 0,1 y 25%, en peso, referida al polímero, de una forma preferible, una cantidad correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un 19%, referida al polímero. Mediante la cantidad de los anhídridos de ácidos carboxílicos copolimerizados, así como también, mediante la cantidad del compuesto funcionalizado con los grupos B ó C, puede controlarse y gobernarse la velocidad de reacción para la reacción de los análogos polímeros, en el fundente.

En una forma de proceder muy favorable para el procedimiento de la presente invención, se procede a añadir catalizadores, para el aumento de la reactividad. La porción de catalizadores, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre un 0,01% molar y un 5% molar, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro unos márgenes situados entre un 0,1 y 0,5% molar, referido al anhídrido del ácido carboxílico.

La reacción, acontece y avanza bajo la acción de un catalizador ácido ó básico. Como ácidos, pueden aplicarse cualesquiera tipos de compuestos de ácidos de Lewis. De una forma preferible, la reacción, acontece y avanza con ácido p-toluenosulfónico, ácido itacónico, óxido de dibutilestaño o con acetato de sodio. Como bases, pueden aplicarse todas las bases de Lewis. De una forma preferible, la reacción, acontece y avanza bajo la acción de un catalizador de 4-vinilalanina.

Con respecto a la viscosidad de flujo del poliacrilato utilizado, la reacción, acontece y avanza a unas temperaturas elevadas. La temperaturas, se eligen, de una forma preferible, dentro de un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre los 60 y los 180°C y, de una forma preferible, dentro de unos ventajosos márgenes, situados entre los 110 y los 160°C.

Para el procedimiento en concordancia con la presente invención, puede también ser ventajoso, el proceder a variar el peso molecular, y mejorar la procesabilidad en el fundente. Así, de este modo, puede reducirse la viscosidad de flujo, por ejemplo, mediante la reducción del peso molecular y, así de este modo, aumentar la complacencia de la reacción. Un punto adicional a tener en cuenta, es la procesabilidad, con el control del cizallamiento, en la extrusionadora, ya que, las masas adhesivas de contacto de reducido peso molecular, son más fáciles de procesar en la extrusionadora, y mediante ello, se reduce el cizallamiento producido, de una forma considerable.

El proceso de formación de la composición, es decir, la adición de aditivos adicionales, puede también llevarse a cabo, de una forma general, en los mismos aparatos que se utilizan para la etapa descrita hasta ahora, en una extrusionadora adicional, o en un aparato de formación de composiciones ("compounder"), pudiéndose aquí llevar a cabo, también, un proceso de mezclado adicional de la masa polímera.

Para la fabricación de las cintas adhesivas, los polímeros anteriormente descritos, arriba, pueden mezclarse, de una forma opcional, con reticulantes. Las sustancias reticulantes apropiadas, en este sentido, son los acrilatos bifuncionales o los acrilatos multifuncionales, o los epóxidos bifuncionales o multifuncionales. Aquí, no obstante, pueden también utilizarse todos los aparatos adicionales usuales que son conocidos por parte de la persona experta en el arte especializado de la técnica, los cuales sean susceptibles de poder reticular los poliacrilatos.

Para la reticulación con radiación ultravioleta, se utilizan fotoiniciadores. Como fotoiniciadores, cítense, sin la necesidad de intentar limitarlos de una forma innecesaria, por ejemplo, los fotoiniciadores de disociación (formadores de radicales), de una forma especial, α -disociadores, y abstractores de hidrógeno. Como grupos de iniciadores foto-disociadores, cítense, a título de ejemplo, los compuestos de carbonilo aromáticos, de una forma especial, los derivados de la benzoína, los bencilacetales, y los derivados de la acetofenona. Pertenecen al grupo de los H-abstractores, por ejemplo, las cetonas aromáticas, como por ejemplo, la benzofenona, el bencilo y la tioxantona.

Adicionalmente, además, para la fabricación de las masas adhesivas de contacto, estos elastómeros, se mezclan, de una forma opcional, con un por lo menos una resina. Como mezclas promotoras de pegajosidad o adherencia, pueden aplicarse, sin excepción, todas las resinas adherentes (pegajosas), previamente conocidas, y que se encuentran descritas en la bibliografía o literatura especializada. Cítense, de una forma representativa, las resinas de pineno, de indeno, y de colofonia, sus hidruros desproporcionados, los derivados y sales esterificados y polimerizados, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas de terpeno y las resinas de terpenofenol, así como las resinas de hidrocarburos C5-C9, y de otros hidrocarburos. Pueden utilizarse cualesquiera combinaciones de estas y de otras resinas, con objeto de ajustar las propiedades de las masas resultantes, de la forma deseada. De una forma general, pueden utilizarse todas las resinas compatibles (solubles) con el correspondiente poliacrilato. Hágase referencia, de una forma remarcable, a la exposición del estado actual de la ciencia sobre este tema, en la obra "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", -Manual de la tecnología de los adhesivos sensibles a la presión-, de Donatas Sata (Van Nostrand, 1989).

ES 2 336 076 T3

Los fundentes en caliente de acrilato, por lo demás, pueden mezclarse, adicionalmente, con uno o más aditivos, como los agentes protectores contra el envejecimiento, agentes protectores contra la luz, agentes protectores contra el ozono, ácidos grasos, resinas, plastificantes, formadores de gérmenes, agentes hinchantes y acelerantes. Como agentes protectores contra el envejecimiento, pueden utilizarse tanto los agentes protectores contra el envejecimiento, primarios, como los agentes protectores contra el envejecimiento, secundarios, así como agentes protectores contra la luz, también, en combinación, los unos con los otros. Aquí, en este caso, debe hacerse referencia a los correspondientes tipos de Irganox® de la firma Ciba Geigy, o respectivamente, a los correspondientes tipos de Hostanox® de la firma Clariant. Como otros agentes contra el envejecimiento, pueden también utilizarse la fenotiazina (capturadores de radicales de C), así como el éter de metiletilhidroquinona, en presencia de oxígeno, así como oxígeno en sí mismo.

Adicionalmente, además, las masas adhesivas de contacto fundentes, pueden cargarse con una o con más cargas, como las consistentes en fibras, óxido de zinc, negro de humo, óxido de titanio, microesferas macizas, esferas de vidrio, enteras o huecas, ácido silícico, silicatos y creta, a cuyo efecto, es posible la adición de isocianatos exentos de terminales bloqueados.

Las masas adhesivas de contacto a base de acrilato, de esta forma mezcladas, de una forma preferible, se procesan adicionalmente, a partir del fundente en caliente (Hotmelt). Para la utilización como masas adhesivas para cintas adhesivas, éstas se aplican sobre un soporte o portador, a modo de recubrimiento y, a continuación, se reticulan para el aumento de la cohesión.

Es ventajoso, para las masas adhesivas de contacto a base de acrilato, funcionalizadas, en concordancia con la presente invención, el proceder a su aplicación como recubrimiento, de una forma libre, a partir del fundente. Para ello, se aplican, de una forma preferible, toberas de fusión, o toberas de extrusión, con una anchura de apertura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 100 a 500 μm , de una forma mayormente preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van de 150 a 300 μm .

Como material de soporte, pueden utilizarse los materiales usuales que son conocidos por parte de las persona expertas en el arte especializado de la técnica, como los folios (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), los fieltros, las espumas, los tejidos y los folios tejidos, así como también, eventualmente y dado el caso, el papel separable (como por ejemplo, "Glassine", HDPE, LDPE). Esta relación, no debe considerarse como siendo excluyente.

Las masas adhesivas, se reticulan con luz UV o con radiación ionizante. Los enlaces de vinilo remanentes que no han reaccionado en el proceso de fusión en caliente el fundente o, respectivamente, en la extrusión reactiva, reaccionan con los radicales formados durante la reticulación, y se unen al polímero, lo más tardar, en este momento, de tal forma que, éstos, no pueden ya fugarse de la cinta adhesiva de contacto, en un momento posterior. La reticulación mediante radiación UV o mediante radiación electrónica, acontece a través de los dobles enlaces contenidos en las cadenas laterales, de una forma muy eficiente.

En comparación con los poliacrilatos no funcionalizados, la dosis necesaria para una reticulación óptima, puede reducirse, mediante lo cual, se necesita una menor energía y, en el caso de la reticulación mediante radiación electrónica, el material de soporte, resulta menos dañado. Adicionalmente, además, se consigue una acción incrementante de la cohesión.

De una forma contraria a los poliacrilatos modificados mediante dobles enlaces arílicos, resulta que, mediante los poliacrilatos conseguidos mediante el procedimiento en concordancia con la presente invención, la estabilidad térmica, no se reduce, de una forma esencial. La estabilidad térmica, permanece, para el procesado en el procedimiento de recubrimiento del fundente en caliente, lo suficientemente alta. Así, de este modo, se fabrican sistemas de acrilatos puros, a una temperatura de 140°C, y sistemas de resinas mezcladas a una temperatura de 120°C, que se encuentran exentas de geles, durante un transcurso de tiempo de por lo m menos 48 horas.

El procedimiento en concordancia con la presente invención, abre la aplicación para el procedimiento de la extrusión reactiva, en la fabricación de masas adhesivas de contacto, a base de poliacrilato. Este resultado, es sorprendente, y no era previsible para la persona experta en el arte especializado de la técnica, ya que, de una forma contraria, la persona experta en el arte especializado de la técnica, esperaba el hecho de que, las muy drásticas condiciones del proceso (altas temperaturas, prolongados tiempos de permanencia en el tratamiento), los cuales son típicos para la extrusión reactiva, condujeran a una alta gelificación, en la extrusionadora.

Así, de este modo, en los grupos de anhídrido de ácido carboxílico, los grupos de ácido carboxílico, y los grupos hidroxilo, incorporados en el poliacrilato fabricado en el procedimiento en concordancia con la presente invención, adicionalmente, se encuentran a disposición grupos (met)acrilato, como cadenas laterales. Mediante las condiciones de la extrusión reactiva, son de esperar reacciones secundarias, por ejemplo, en forma de reacciones de esterificación, de una forma particular, aquéllas de las cadenas de polímero, las unas con las otras. Tales tipos de reacciones secundarias, tendrían, como consecuencia, una alta gelificación de la masa de poliacrilato. Contra todo pronóstico, las reacciones de este tipo no se observaron de ningún modo, sino que, más bien, se produce, de una forma preferible, una reacción, en concordancia con la presente invención, entre los grupos de ácido carboxílico (de una forma, grupos de anhídrido del ácido maléico), y los grupos funcionales B de monómero añadido (de una forma preferible, grupos hidroxilo). Mediante ello y de una forma sorprendente, se posibilita la realización de análogos polímeros, en una extrusionadora, las cuales, a raíz de las altas velocidades de reacción, conducen a reducidos tiempos de permanencia en el tratamiento, en la extrusionadora.

ES 2 336 076 T3

Adicionalmente, además, se consiguen fabricar masas de poliacrilato, exentas de gel, con una alta estabilidad, en cuanto a lo referente a un proceso de gelificación (“exentas de gel” -o gelificación-, significa el cumplimiento de las exigencias para una capacidad de recubrimiento, de las masas, con los aparatos o instalaciones de recubrimiento usualmente utilizadas). A causa de la exención de geles (gelificaciones), las masas de poliacrilato, pueden utilizarse para las masas adhesivas susceptibles de poderse aplicar como recubrimientos, a partir del fundente, y con ello, pueden utilizarse como masas adhesivas de contacto, por ejemplo, en cintas adhesivas de contacto. La capacidad de recubrimiento, se caracteriza mediante una formación del recubrimiento, completamente igualada (homogénea), exenta de inhomogeneidades, si se procede al recubrimiento mediante las toberas de recubrimiento usualmente utilizadas (toberas de fusión del fundente, o toberas de extrusión, con una anchura de apertura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 100 a 500 μm , de una forma mayormente preferible, comprendido dentro de unos márgenes que van de 150 a 300 μm , por ejemplo, sobre un soporte de poliéster con 50 μm de espesor. Las masas de poliacrilato usualmente fabricadas mediante un procedimiento de extrusión reactiva, no son suficientes para el cumplimiento de estas exigencias, y no pueden utilizarse como masas adhesivas de contacto.

La aplicación, a modo de recubrimiento, de las masas adhesivas de contacto, sobre un soporte, acontece, de una forma muy preferida, en un proceso en línea, pero, éste, puede también realizarse fuera de línea. Después del recubrimiento sobre el soporte, la masa adhesiva de contacto, puede entonces experimentar la reacción de reticulación.

El procedimiento en concordancia con la presente invención, pone a disposición, por vez primera, la incorporación de grupos de (met-)acrilato, en las cadenas laterales de los poliacrilatos, en sistemas de fusión en caliente del fundente (hotmelt). Mediante ello, se ofrece la ventaja de unos procedimientos de reticulación muy económicos, ya que pueden reticularse, directamente, los grupos de acrilato incorporados. En el caso en el que se proceda reticular con radiación electrónica, entonces, la velocidad de reacción de reticulación, es muy alta, y la reacción de conversión de los grupos acrilatos, es también muy alta. Con ello, las masas adhesivas de contacto, a base de poliacrilato, fabricadas en concordancia con el procedimiento de la presente invención, no poseen ningún potencial de reticulación posterior, o sólo lo poseen de una forma muy reducida. De una forma usual, las substancias de reticulación añadidas adicionalmente, no reaccionan (no se transforman), de una forma completa, en la reacción de reticulación, de tal forma que, éstas, modifican las masas adhesivas de contacto, y los productos adhesivos de contacto, se convierten en inservibles, con el transcurso del tiempo.

30 Ejemplos

Productos químicos comerciales empleados - Nombres comerciales

Substancia	Fabricante	Composición química
Novares T K90	Rüttgers	Resina de hidrocarburo modificada, alifática, a base de un copolimerizado de hidrocarburos aromáticos C9-C10, insaturados, y un componente alifático insaturado Márgenes de reblandecimiento, 85 a 95°C
Vazo 67	DuPont	2,2'-Azo-bis(nitrilo del ácido 2-metil-butírico)
Perkadox 16	Akzo Nobel	Peroxidicarbonato de bis-(4-tert.-butil-ciclohexilo)
Irgacure B19	Ciba Geigy	Óxido fenilfosfínico de bis-(2,4,6-trimetilbenzoílo)

ES 2 336 076 T3

Métodos de ensayo

Se procedió a utilizar los siguientes métodos de ensayo, con objeto de evaluar las propiedades adherentes de las masas adhesivas de contacto fabricadas.

5

Resistencia al cizallamiento

Test de ensayo A

10

Se procedió a aplicar una tira de 13 mm de anchura, de la cinta adhesiva, sobre una superficie de acero, la cual se lavó tres veces con acetona, y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación, tenía unas medidas de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). A continuación, se procedió a presionar cuatro veces, la cinta adhesiva, con un peso de 4 kg, sobre el soporte de acero. Se procedió a fijar, a la temperatura ambiente, un peso de 1 kg, a la cinta adhesiva, y se midió el tiempo transcurrido, hasta la caída del peso.

15

Los tiempos de cizallamiento medidos, se proporcionan en minutos, y correspondientemente en concordancia con tres mediciones efectuadas.

20

Determinación de la porción de gel

Test de ensayo B

25

Se procede a soldar las muestras de adhesivos, cuidadosamente secadas, exentas de disolvente, en un de una bolsita de fieltro (tejido no tejido) a base de polietileno (Tivek-Vlies). El valor de gel (gelificación), se determina a partir de la diferencia del peso de la muestra, antes de la extracción y después de la extracción, como un dato porcentual de la porción en peso del polímero, que no es soluble en tolueno.

30

Espectroscopia IR

Para la medición, se utilizó el espectrómetro del tipo FT-IR-IFS 45, de la firma Bruker. En primer lugar, se procedió a producir una recta de contraste, con diversas concentraciones de los anhídridos de ácidos carboxílicos individuales. Para la determinación del grado de conversión de las correspondientes porciones de anhídrido de ácido carboxílico, se procedió a medir el residuo porcentual de la cinta de CO.

35

Muestras ensayadas

Los anhídridos de ácidos carboxílicos utilizados, se encuentran comercialmente disponibles en el mercado. Se procedió, en primer lugar, a purificar, por mediación de un proceso de destilación, el 2-HEA (acrilato de 2-hidroxietilo) y el 2-HEMA (acrilato de 2-hidroximetilo), y se conservaron bajo una atmósfera de nitrógeno.

40

Ejemplo 1

45

Se procedió a llenar un reactor convencional para polimerización por radicales, con 500 g de acrilato de 2-etilhexilo, 350 g de acrilato de metilo, 70 g de acrilato de butilo, 80 g de anhídrido trimelítico de 4-metacriloxietilo y 540 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición. Después de un transcurso de tiempo de 45 minutos, de conducción de gas nitrógeno a su través, y de proceder dos veces a la desgasificación, se procedió a calentar el reactor, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 58°C, y a continuación, se añadieron 0,2 g de nitrilo azobutírico (AIBN). A continuación, se procedió a calentar el baño exterior, a una temperatura de 70°C y, la reacción, se realizó, constantemente, a dicho nivel de temperatura exterior. Después de un transcurso de 1 hora de tiempo de reacción, se volvieron a añadir 0,2 g de AIBN. Después de unos transcurros de tiempo de 3 horas y de 6 horas, se procedió a diluir, con respectivamente, 250 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición (1/1). La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente.

50

55

Para la prueba correspondiente a la técnica de adhesivos, se procedió a mezclar 100 g de masa adhesiva (referidos a la materia sólida), con 0,4 g de óxido fenilfosfínico de bis-(2,4,6-trimetilbenzoílo) (Irgacure 819; de la firma Ciba Geigy) y, la masa adhesiva, se aplicó con un aporte de masa correspondiente a un valor de 50 g/m² (referidos a materia sólida), sobre un folio de PET (de 23 μm de espesor), provisto de una imprimación previa (Primer). Las muestras, se irradian, a continuación, con una instalación de irradiación UV de la firma Eltosch (254 nm, 120 W/cm), con 20 m/minuto (vías de 4 lámparas).

60

A continuación, se realizó la prueba en concordancia con la técnica de adhesivos, según los métodos de test de ensayo A y B.

65

ES 2 336 076 T3

Ejemplo 2

Se procedió a llenar un reactor convencional para polimerización por radicales, con 10 g de ácido acrílico, 375 g de acrilato de 2-etilexilo, 200 g de acrilato de metilo, 375 g de acrilato de butilo, 40 g de anhídrido del ácido itacónico, y 290 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición. Después de un transcurso de tiempo de 45 minutos, de conducción de gas nitrógeno a su través, y de proceder dos veces a la desgasificación, se procedió a calentar el reactor, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 58°C, y a continuación, se añadieron 0,2 g de nitrilo azobutírico (AIBN). A continuación, se procedió a calentar el baño exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se realizó, constantemente, a dicho nivel de temperatura exterior. Después de un transcurso de 1 hora de tiempo de reacción, se volvieron a añadir 0,2 g de AIBN. Después de unos transcurros de tiempo de 3 horas y de 6 horas, se procedió a diluir, con respectivamente, 250 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición (1/1). La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente.

Para la prueba correspondiente a la técnica de adhesivos, la masa adhesiva, se aplicó con un aporte de masa correspondiente a un valor de 50 g/m² (referidos a materia sólida), sobre un folio de PET (de 23 μm de espesor), provisto de una imprimación previa (Primer). Las muestras, se irradian, a continuación, con una dosis de irradiación de electrones, de 20 KGy, a una tensión de aceleración de 230 KV (Instalación ESH de la firma Crosslinking).

A continuación, se realizó la prueba en concordancia con la técnica de adhesivos, según los métodos de test de ensayo A y B.

Ejemplo 3

Se procedió a llenar un reactor convencional para polimerización por radicales, con 20 g de ácido acrílico, 810 g de acrilato de 2-etilexilo, 50 g de acrilato de metilo, 120 g de anhídrido trimelítico de 4-metacriloxietilo y 540 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición. Después de un transcurso de tiempo de 45 minutos, de conducción de gas nitrógeno a su través, y de proceder dos veces a la desgasificación, se procedió a calentar el reactor, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 58°C, y a continuación, se añadieron 0,2 g de nitrilo azobutírico (AIBN). A continuación, se procedió a calentar el baño exterior, a una temperatura de 70°C y, la reacción, se realizó, constantemente, a dicho nivel de temperatura exterior. Después de un transcurso de 1 hora de tiempo de reacción, se volvieron a añadir 0,2 g de AIBN. Después de unos transcurros de tiempo de 3 horas y de 6 horas, se procedió a diluir, con respectivamente, 250 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición (1/1). La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente.

Para la prueba correspondiente a la técnica de adhesivos, la masa adhesiva, se aplicó con un aporte de masa correspondiente a un valor de 50 g/m² (referidos a materia sólida), sobre un folio de PET (de 23 μm de espesor), provisto de una imprimación previa (Primer). Las muestras, se irradian, a continuación, con una dosis de irradiación de electrones, de 15 KGy, a una tensión de aceleración de 230 KV (Instalación ESH de la firma Crosslinking).

A continuación, se realizó la prueba en concordancia con la técnica de adhesivos, según los métodos de test de ensayo A y B.

Ejemplo 4

Se procedió a llenar un reactor convencional para polimerización por radicales, con 20 g de ácido acrílico, 430 g de acrilato de 2-etilexilo, 100 g de acrilato de metilo, 430 g de acrilato de butilo, 20 g de anhídrido del ácido maléico, y 212 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición. Después de un transcurso de tiempo de 45 minutos, de conducción de gas nitrógeno a su través, y de proceder dos veces a la desgasificación, se procedió a calentar el reactor, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 58°C, y a continuación, se añadieron 0,2 g de nitrilo azobutírico (AIBN). A continuación, se procedió a calentar el baño exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se realizó, constantemente, a dicho nivel de temperatura exterior. Después de un transcurso de 1 hora de tiempo de reacción, se volvieron a añadir 0,2 g de AIBN. Después de unos transcurros de tiempo de 3 horas y de 6 horas, se procedió a diluir, con respectivamente, 300 g de acetona/bencina en márgenes de ebullición (1/1). La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente.

Para la prueba correspondiente a la técnica de adhesivos, la masa adhesiva, se aplicó con un aporte de masa correspondiente a un valor de 50 g/m² (referidos a materia sólida), sobre un folio de PET (de 23 μm de espesor), provisto de una imprimación previa (Primer). Las muestras, se irradian, a continuación, con una dosis de irradiación de electrones, de 25 KGy, a una tensión de aceleración de 230 KV (Instalación ESH de la firma Crosslinking).

A continuación, se realizó la prueba en concordancia con la técnica de adhesivos, según los métodos de test de ensayo A y B.

ES 2 336 076 T3

Ejemplo 5

Se procedió a llenar un reactor convencional para polimerización por radicales, con 1500 g de de acrilato de 2-etilhexilo, 200 mg de acrilato de metilo, 100 g de ácido acrílico, 100 g de anhídrido del ácido maléico, 10 g de N-tert-butilacrilamida y 330 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 45 minutos, de conducción de gas nitrógeno a su través, y de proceder dos veces a la desgasificación, se procedió a calentar el reactor, bajo régimen de agitación, a una temperatura de 66°C, y a continuación, se añadió 1 g de Vazo 67[®] (de la firma Dupont). Después de un transcurso de tiempo de 8 horas, aconteció, de nuevo, una adición de 1 g de Vazo 67[®] (de la firma Dupont) y 500 g de acetona. Después de unos transcurros de tiempo de 24 horas y de 28 horas, aconteció, respectivamente, la adición de 2,5 g Perkadox (de la firma Akzo Nobel). Después de un transcurso de tiempo de 32 horas se procedió a diluir, con 600 g de acetona. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 48 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente.

Para la prueba correspondiente a la técnica de adhesivos, la masa adhesiva, se aplicó con un aporte de masa correspondiente a un valor de 50 g/m² (referidos a materia sólida), sobre un folio de PET (de 23 μm de espesor), provisto de una imprimación previa (Primer). Las muestras, se irradian, a continuación, con una dosis de irradiación de electrones, de 10 KGy, a una tensión de aceleración de 230 KV (Instalación ESH de la firma Crosslinking).

A continuación, se realizó la prueba en concordancia con la técnica de adhesivos, según los métodos de test de ensayo A y B.

Ejemplo 6

De una forma semejante a la del ejemplo 5, se procedió a mezclar la masa adhesiva a base de acrilato con un 30%, en peso (referido al polímero) de resina de hidrocarburo del tipo TK 90[®] (de la firma Rüttgers) y se aplicó a modo de recubrimiento.

Se procedió de una forma análoga a la descrita en el ejemplo 5. La masa, se irradió con una dosis de 30 KGy de irradiación de electrones, a una tensión de aceleración de 230 kV.

Realización del proceso de fusión en caliente del fundente, en co-amasadora

Se procedió a realizar el cizallamiento y la carga térmica del fundente en caliente de acrilato, en un la amasadora de medición del tipo Rheomix 610p, de la firma Haake. La unidad de accionamiento e impulsión, se utilizó el aparato de tipo Rheocord RC 300p. El aparato, se gobernó mediante un sistema informático de software, del tipo Software PolyLab System. La amasadora, se cargó, respectivamente, con 52 g de mezcla de masa adhesiva de contacto a base de metacrilato/monómero (grado de llenado, ~ 80°C). Los ensayos, se llevaron a cabo a una temperatura de amasado de 110°C y, respectivamente, 130°C, a una velocidad angular de 30 revoluciones por minuto y un tiempo de amasado de una hora. A continuación, la muestra, se aplicó, como un fundente en caliente, a modo de recubrimiento, mediante una tobera ranurada, a una temperatura de aproximadamente 130°C.

Ejemplo 1#

De una forma análoga a la del ejemplo 1, después de enfriar la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, después de la liberación del disolvente, ésta se liberó del disolvente, y 100 g del fundente en caliente de acrilato, se mezclaron con 1,8 g de 2-HEA (acrilato de 2-hidroxietilo), así como con 0,1 g de 4-vinilalanina. Se procesaron 52 g de esta mezcla, según la forma de proceder descrita anteriormente, arriba, en una amasadora de medición, a una temperatura de 110°C. Después de haberse terminado la reacción y el recubrimiento, se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 1.

El volumen de conversión de la reacción, se midió mediante espectroscopia IR.

Ejemplo 2#

De una forma análoga a la del ejemplo 2, después de enfriar la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, después de la liberación del disolvente, ésta se liberó del disolvente, y 100 g del fundente en caliente de acrilato, se mezclaron con 4,6 g de 2-HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo), así como con 0,1 g de 4-vinilalanina. Se procesaron 52 g de esta mezcla, según la forma de proceder descrita anteriormente, arriba, en una amasadora de medición, a una temperatura de 130°C. Después de haberse terminado la reacción y el recubrimiento, se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 2.

El volumen de conversión de la reacción, se midió mediante espectroscopia IR.

ES 2 336 076 T3

Ejemplo 3#

De una forma análoga a la del ejemplo 3, después de enfriar la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, después de la liberación del disolvente, ésta se liberó del disolvente, y 100 g del fundente en caliente de acrilato, se mezclaron con 6,1 g de 2-HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo), así como con 0,1 g de 4-vinilalanina. Se procesaron 52 g de esta mezcla, según la forma de proceder descrita anteriormente, arriba, en una amasadora de medición, a una temperatura de 130°C. Después de haberse terminado la reacción y el recubrimiento, se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 3.

El volumen de conversión de la reacción, se midió mediante espectroscopia IR.

Ejemplo 4#

De una forma análoga a la del ejemplo 4, después de enfriar la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, después de la liberación del disolvente, ésta se liberó del disolvente, y 100 g del fundente en caliente de acrilato, se mezclaron con 2,6 g de 2-HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo), así como con 0,1 g de 4-vinilalanina. Se procesaron 52 g de esta mezcla, según la forma de proceder descrita anteriormente, arriba, en una amasadora de medición, a una temperatura de 130°C. Después de haberse terminado la reacción y el recubrimiento, se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 4.

El volumen de conversión de la reacción, se midió mediante espectroscopia IR.

Ejemplo 5#

De una forma análoga a la del ejemplo 5, después de enfriar la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, después de la liberación del disolvente, ésta se liberó del disolvente, y 100 g del fundente en caliente de acrilato, se mezclaron con 5,8 g de 2-HEMA (metacrilato de 2-hidroxietilo). Se procesaron 52 g de esta mezcla, según la forma de proceder descrita anteriormente, arriba, en una amasadora de medición, a una temperatura de 130°C, durante un transcurso de tiempo de 1 minuto, a una velocidad angular de 70 revoluciones por minuto. Después de haberse terminado la reacción y el recubrimiento, se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 5.

El volumen de conversión de la reacción, se midió mediante espectroscopia IR.

Ejemplo 6#

De una forma análoga a la del ejemplo 5, se procedió a mezclar el fundente en caliente a base de acrilato funcionalizado, con un porcentaje del 30% (referido al polímero) de resina de hidrocarburo del tipo TK[®] (de la firma Rüttgers) y se aplicó como un fundente en caliente, a modo de recubrimiento, partiendo del fundente. Se procedió de una forma análoga a la del ejemplo 5#. La masa se irradió con una dosis de radiación de electrones de 30 kGy, a una tensión de aceleración de 230 kV.

Resultados

Para la fabricación de las masas adhesivas de contacto a base de acrilato, se procedió, en primer lugar, a polimerizar los acrilatos que se citan a continuación, con las concentraciones de comonomeros recopiladas en la Tabla 1. Se procedió a polimerizar, de una forma convencional, con AIBN, en una mezcla de acetona/bencina en márgenes de ebullición. La conducción de las reacciones individuales, se han descrito en la anterior.

TABLA 1

Ejemplo	AS (%)	2-EHA (%)	MA (%)	n-BA (%)	Anhídrido
1	0	50	35	7	8% BSI
2	1	37,5	20	37,5	4% ISA
3	2	81	5	0	12% BSI
4	2	43	10	43	2% MSA
5	5	75	10	0	5% MSA

AS: ácido acrílico; 2-EHA: acrilato de 2-etilhexilo; MA: acrilato de metilo; n-BA: acrilato de n-butilo; MSA: anhídrido del ácido maléico; ISA: anhídrido del ácido itacónico; BSI: anhídrido trimelítico de 4-metacriloxietilo.

ES 2 336 076 T3

Adicionalmente a la aplicación en la extrusión reactiva, los ejemplos 1-5, se ensayaron, en cuanto a lo referente a la técnica de los adhesivos, y se utilizaron como referencias. Para ello, los polímeros, se aplicaron de una forma convencional, a modo de recubrimiento, en solución, sobre un folio de poliéster, de 23 μm de espesor, provisto de una imprimación previa (Primer). Después de haberse procedido a secado, a una temperatura de 120°C, durante un transcurso de tiempo de 10 minutos, el recubrimiento aplicado, permanecía con un volumen de carga de la masa adhesiva, correspondiente a un valor de 50 g/m^2 . Después del endurecimiento, se procedió a medir el valor de gel (de gelificación) de las muestras irradiadas con radiación de electrones o con luz UV y, a continuación, se procedió a determinar la cohesión, mediante el test de ensayo de cizallamiento, a la temperatura ambiente. En la Tabla 2, se representan los resultados obtenidos.

TABLA 2

Ejemplo	Dosis de irradiación de electrones (kGy)	Pasada con lámparas UV ^a	Valor de gelificación	Tiempos de permanencia en ensayo de cizallamiento, Temp. Ambiente, 10N (minutos)
1	0	4x ^b	58	580
2	20	0	39	1490
3	15	0	30	7785
4	25	0	42	6840
5	10	0	5	5810
6	30	0	2	165

^a: 120 W/cm, 254 nm longitud de onda (irradiador de presión media, de mercurio, de la firma Eltosch), 20 m/min. de velocidad de cinta;

^b: con un porcentaje del 0,4%, en peso, de óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina

Carga de masa aplicada: 50 g/m^2

Se procedió a endurecer el ejemplo 1, con luz UV (254 nm). A una velocidad de cinta de 20 m/min., se obtuvo un valor de gelificación (gel) de un 58%. Mediante la relativamente alta porción no polar, la cohesión de esta masa, es reducida. De forma contraria, los ejemplos 2-6, se endurecieron con una irradiación de electrones. Los valores de gel (gelificación) medidos, ascendían a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre un 2 y un 42%. También, la resistencia al cizallamiento, se situaba, con un peso de cizallamiento de 10 N, claramente por debajo de las marcas exigidas de 10000 minutos, para una masa adhesiva e contacto, a base de acrilato, altamente resistente al cizallamiento. El ejemplo 6, se podía reticular, mediante la irradiación de electrones, solamente de una forma especialmente mala, ya que, de una forma general, la reticulación mediante irradiación de electrones, en presencia de resinas, acontece de una forma menor eficiente.

Con estos resultados, como referencia, se procedió a concentrar los ejemplos 1-5, es decir, se liberaron de disolvente y, con ello, se prepararon para el proceso de fusión en caliente del fundente. Los fundentes en caliente de acrilato, de una forma opcional, se hicieron entonces reaccionar con un 0,1%, en peso, de 4-vinilalanina, y con diversas cantidades de acrilatos hidroxilados. La reacción, se realizó mediante una amasadora de medición, la cual se podía variar, en cuanto a lo referente al grado de cizallamiento y la temperatura de reacción. Adicionalmente, además, se podía establecer el transcurso del momento de giro. Para una visión general de conjunto, en la Tabla 3, se encuentran recopilados los parámetros del procedimiento y las cantidades aplicadas de los compuestos de vinilo.

ES 2 336 076 T3

TABLA 3

Ejemplo	% en peso de 4-vinil-alanina	% en peso de 2-HEA	% en peso de 2-HEMA	Velocidad angular (rev. por minuto)	Temperatura de reacción (°C)
1#	0,1	1,8	0	30	110
2#	0,1	0	4,6	30	130
3#	0,1	0	6,1	30	130
4#	0,1	0	2,7	30	130
5#	0	0	5,8	70	150

2-HEA = acrilato de 2-hidroxietilo;

2-HEMA = metacrilato de 2-hidroxietilo.

Se procedió a hacer reaccionar el ejemplo 1#, con solamente 0,5 equivalentes molares de 2-HEA. De forma distinta, se procedió a mezclar los ejemplos 2#-4#, con respectivamente, mezclas equimolares de 2-HEMA. Como catalizador, se eligió la 4-vinilalanina, ya que, el doble enlace, durante la reticulación, se incorpora en el poliacrilato y, con ello, no permanece ninguna porción de residuos, en la base, en la masa adhesiva de contacto a base de acrilato, como porciones fácilmente liberables. La velocidad angular del mezclado, ascendía a un valor de 30 revoluciones por minuto y, con ello, relativamente reducidas, con objeto de simular un alto cizallamiento de las masas adhesivas de contacto. En el caso del ejemplo 5#, se aplicó un alto cizallamiento. La temperatura de reacción, para el ejemplo 1#, se ajustó a un valor de 110°C, ya que este polímero, era de lo menos viscoso. Para los ejemplos 2#-4#, la temperatura de reacción y de extrusión, ascendía a un valor de 130°C y, para el ejemplo 5#, la temperatura ascendía a un valor de 150°C. El transcurso de tiempo de la reacción, para todas las muestras, ascendía a una hora, para el ejemplo 5#, un minuto. A continuación, los ejemplos, se aplicaron, a modo de recubrimiento, como un fundente en caliente, sobre un soporte de poliéster (de 23 μm de espesor), previamente provisto de una imprimación (Primer), mediante una tobera y, a continuación, éstos, según el ejemplo, se endurecieron, de una forma análoga a la Tabla 2, con irradiación UV o con irradiación de electrones, y se ensayaron según las técnicas de adhesivos. La carga de masa aplicada de las masas adhesivas de contacto, a base de acrilato, ascendía, de nuevo, a un valor de 50 g/m^2 . Adicionalmente, además, se procedió a medir el volumen de la reacción, mediante FT-IR. Los resultados de estos ensayos, se encuentran recopilados en la Tabla 4.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 336 076 T3

TABLA 4

Ejem- plo	Dosis de irradia- ción de electro- nes (kGy)	Pasada con lámparas UV ^a	Valor de gelificación	Tiempos de permanen- cia en ensayo de cizallamiento, Temp. Ambiente, 10N (minutos)	Volumen de an- hídrido (%)
1#	0	4x ^b	70	4675	38
2#	20	0	64	+10000	80
3#	15	0	68	+10000	76
4#	25	0	52	+10000	82
5#	10	0	65	+10000	84
6#	30	0	41	3415	84

^a: 120 W/cm, 254 nm longitud de onda (irradiador de presión media, de mercurio, de la firma Eltosch), 20 m/min. de velocidad de cinta;

^b: con un porcentaje del 0,4%, en peso, de óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina

Carga de masa aplicada: 50 g/m²

El volumen de anhídrido, expresado mediante la disminución porcentual de la banda de CO-IR, disminuye, de una forma relativamente reducida, en el ejemplo 1#, debido al hecho de que, sólo se aplicó una cantidad de 0,5 equivalentes molares de 2-HEA. Adicionalmente, además, el efecto para la reticulación UV, era considerable. El valor de gelificación, ascendió, bajo las mismas condiciones de reticulación, desde un 58 hasta un 70%. Adicionalmente, además, la masa, se convirtió en significativamente más cohesiva, mediante la exclusión reactiva con 2-HEA, después de la reticulación. Se midió la misma tendencia, para los ejemplos 2#-5#. Los valores de gelificación, aumentaron, en parte, de una forma considerable, y la resistencia al cizallamiento de estos ejemplos, ascendía, por regla general, a un valor por encima de los 10000 minutos. Aquí, en este caso, se detectó, mediante espectroscopia RI, un volumen de conversión de aproximadamente un 80%. También, la muestra de prueba, con resina mezclada, muestra el hecho de que, mediante la extrusión de reacción ensayo, pueden reducirse de una forma considerable, las dosis necesarias de irradiación de electrones.

Con estos ejemplos, puede comprobarse el hecho de que, el principio de la extrusión reactiva, puede utilizarse para la fabricación de fundentes en caliente a base de acrilato. Adicionalmente, además, se comprobó un efecto incrementante de la cohesión.

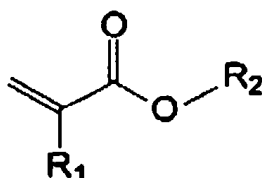
Mediante la remarcablemente aumentada velocidad de reticulación, puede conseguirse una reticulación remarcablemente mejor y completamente efectiva, de una forma particular, si se incorporan dobles enlaces de acrilatos y de metacrilatos, como grupos funcionales. Es más, las masas adhesivas de contacto a base de acrilato, fabricadas mediante este procedimiento, las cuales, en comparación con las anteriormente fabricadas masas adhesivas de contacto, a base de acrilato (no funcionalizadas), poseen un peso molecular reducido en unos porcentajes del 20-40%, consiguen unas propiedades de adherencia igualmente tan buenas, como las masas adhesivas de contacto de alto peso molecular anteriormente fabricadas, pero, no obstante, debido al reducido peso molecular, presentan una viscosidad remarcablemente reducida y, con ello, una calidad de procesado considerablemente mejor, en el proceso de fusión en caliente del fundente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de masas adhesivas de contacto a base de acrilato, reticuladas, en la cuales,

• en primer lugar, se procede a producir poliacrilatos, mediante (co-)polimerización por radicales libres, a partir de los siguientes monómeros:

(a) monómeros de ácido acrílico y de ácido metacrílico, de la siguiente estructura



con $R_1 = H$ ó CH_3 ,

y $R_2 =$ una cadena de alquilo, con 2-20 átomos de C,

con un porcentaje del 45-99,5%, en peso, en mezcla de monómeros,

b) uno o más anhídridos de ácidos carboxílicos, los cuales contienen enlaces dobles olefínicos,

con un porcentaje del 0,5-25%, en peso, en mezcla de monómeros,

c) otros monómeros adicionales, olefínicamente insaturados, que poseen grupos funcionales A,

con un porcentaje del 0-30%, en peso, en mezcla de monómeros,

• los polímeros de esta forma fabricados, se concentran, en una extrusionadora, en una masa de poliacrilato, cuyo contenido en disolvente, es de un porcentaje de $\leq 0,5$ partes en peso,

• después de la concentración, en la extrusionadora, o en una co-amasadora, se añaden más monómeros a la masa de poliacrilato, a cuyo efecto, éstos monómeros, poseen como mínimo dos grupos funcionales B y C, en donde, los grupos B, pueden llevar a cabo reacciones de análogos polímeros con anhídridos de los ácidos carboxílicos y, los grupos C, son grupos susceptibles de poderse reticular, y en la extrusionadora o, respectivamente, en la co-amasadora, tiene lugar una reacción entre los grupos funcionales B y el anhídrido del ácido carboxílico, la cual une los monómeros que contienen grupos funcionales B, a los polímeros, como cadenas laterales,

• después de la reacción entre los grupos funcionales B y el anhídrido de ácido carboxílico, se procede a aplicar, la masa adhesiva de contacto, a partir del fundente, sobre un soporte.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que, la masa adhesiva de contacto, entre los grupos funcionales B, con el anhídrido carboxílico, y la reticulación a partir de fundente, se aplica, a modo de recubrimiento, sobre un soporte.

3. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, los grupos funcionales B de los monómeros, son grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos mercapto, grupos tioéter, grupos amino sustituidos o insustituidos, oxalina y/o grupos amido insustituidos o sustituidos.

4. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, los grupos funcionales C de los monómeros, son grupos vinilo, grupos acrilato y/o metacrilato.

5. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, como monómeros que contienen grupos funcionales B y C, se aplican el acrilato de 2-hidroxietilo (2-HEA, 2-hidroxietiléster del ácido acrílico), acrilato de hidroxipropilo, (3-hidroxipropiléster del ácido acrílico), metacrilato de 2-hidroxietilo (2-HEMA, 2-hidroxietiléster del ácido metacrílico), metacrilato de hidroxipropilo, (3-hidroxipropiléster del ácido metacrílico) y/o metacrilato de hidroxipropilo (hidroxipropiléster del ácido metacrílico).

6. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, el valor de la relación molar del número η_B de los grupos funcionales B de los monómeros a añadir, con respecto al

ES 2 336 076 T3

número η_{CSA} de las unidades de anhídrido de ácido carboxílico que están polimerizadas, η_B/η_{CSA} , sea el correspondiente a un valor comprendido, dentro de unos amplios márgenes situados entre 0,8 y 1,2 y, de una forma muy ventajosa, entre 0,1 y 1.

5 7. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, a la masa de poliacrilato, se le añaden catalizadores, de una forma particular, ácidos de Lewis, de una forma particular, ácido p-toluenosulfónico, o bases de Lewis, de una forma particular, 4-vinilalanina.

10 8. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, la temperatura de reacción de los análogos polímeros, se elige en un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 60°C y 180°C, de una forma particular, entre 10 y 160°C.

15 9. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, la mezcla de monómeros, o a la masa adhesiva de contacto, a base de acrilato, se le añaden aditivos tales como agentes contra el envejecimiento, agentes protectores contra la luz, agentes protectores contra el ozono, ácidos grasos, plastificantes, formadores de gérmenes, agentes hinchantes, acelerantes y / cargas.

20 10. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que a la masa de poliacrilato a reticular, se le añaden reticulantes, de una forma particular, acrilatos y/o metacrilatos, bifuncionales o multifuncionales, o fotoiniciadores.

11. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que, como irradiación energética, para la reticulación, se aplica una irradiación de electrones o una irradiación UV.

25 12. Uso de una masa adhesiva de contacto, a base de poliacrilato, fabricada mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para una cinta adhesiva, a cuyo efecto, la masa adhesiva de contacto, a base de metacrilato, se aplica, a modo de recubrimiento, en un soporte, sobre un de sus lados o sobre los dos lados.

30

35

40

45

50

55

60

65