



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 105**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/08** (2006.01)

**C09J 199/00** (2006.01)

**C08K 3/32** (2006.01)

**C08K 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04003969 .5**

86 Fecha de presentación : **21.02.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1460119**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Masa autoadhesiva poco inflamable, procedimiento para su preparación y su utilización para la preparación de una cinta autoadhesiva.**

30 Prioridad: **18.03.2003 DE 103 12 031**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2007**

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

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

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

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 273 105 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Masa autoadhesiva poco inflamable, procedimiento para su preparación y su utilización para la preparación de una cinta autoadhesiva.

La presente invención se refiere a una masa autoadhesiva poco inflamable, básicamente libre de disolvente, a un procedimiento para su preparación y a su utilización para la preparación de una cinta autoadhesiva.

Existen una serie de aplicaciones para las que las cintas autoadhesivas deben ser poco inflamables. El legislador impone, por ejemplo para muchos edificios de oficinas o edificios públicos, unos requisitos muy exigentes en cuanto a la inflamabilidad de los materiales constructivos utilizados. Dado que éstos, parcialmente, también deben pegarse, estos requisitos afectan también a las cintas autoadhesivas utilizadas. Otro ámbito de aplicación es el de los medios de transporte. En los aviones o los barcos, muchos materiales constructivos también deben ser poco o nada inflamables. También en este caso, en una serie de aplicaciones, se adhieren materiales utilizando cintas autoadhesivas poco inflamables.

También en la tecnología de ordenadores, cada vez más se pegan piezas electrónicas entre sí. Debido a la miniaturización, cada vez se imponen requisitos más exigentes a las cintas autoadhesivas. Así, en los circuitos electrónicos pueden darse temperaturas muy elevadas, o las cintas autoadhesivas deben ser resistentes a soldadura en ola de estaño. Mediante el baño de soldadura en ola, por ejemplo, se producen uniones de soldadura en los circuitos conmutadores. En este proceso se producen temperaturas mayores de 280°C, de tal modo que existe el riesgo de que las cintas autoadhesivas sometidas a estas temperaturas se inflamen.

Además de los requisitos mencionados anteriormente referentes a la poca inflamabilidad, existen naturalmente una serie de requisitos secundarios, por ejemplo, en la industria de ordenadores, una baja formación de gas por parte de los disolventes, una resistencia de larga duración incluso con acción de luz UV, y también la capacidad de utilización en un amplio intervalo de temperaturas. Estos requisitos secundarios pueden satisfacerse muy bien mediante cintas autoadhesivas de doble cara con masas autoadhesivas de acrilato. Sin embargo, los poliacrilatos presentan la desventaja de ser muy inflamables y, por lo tanto, no satisfacen los requisitos referidos a la poca inflamabilidad.

En consecuencia, a estas masas autoadhesivas se añaden agentes ignífugos. Esta técnica se conoce desde hace tiempo. De este modo, por ejemplo, pueden utilizarse compuestos con contenido en fosfato, bromo o cloro, compuestos de Al o compuestos con contenido en azufre. Particularmente, los aditivos con contenido en halógenos se utilizan, actualmente, de forma muy limitada por motivos de preservación del medio ambiente, dado que en un eventual procedimiento de reciclaje pueden liberarse dioxinas y otras sustancias tóxicas para el medio ambiente. Los aditivos restantes también presentan desventajas, dado que empeoran las propiedades técnicas de adherencia, particularmente reduciendo la fuerza de adherencia, y deben incorporarse en proporciones demasiado elevadas.

El abstract en lengua inglesa de la patente JP 2003 160768 A (DATABASE WPI Section Ch, Week 200382 Derwent Publications Ltd., Londres, GB, Clase A14, AN 2003-882148 & JP 2003 160768 A) describe una masa autoadhesiva que contiene una sustancia de relleno conductora de calor y aislante eléctrica. La masa autoadhesiva está basada en una emulsión de resina sintética y un copolímero de éster de ácido metacrílico. Como sustancia aditiva puede añadirse, entre otras, polifosfato de amonio, pero no se da ningún dato referente a la cantidad de dicho polifosfato de amonio.

El abstract en lengua inglesa de la patente CN 1 183 445 A (DATABASE WPI Section Ch, Week 200326 Derwent Publications Ltd., Londres, GB, Clase A81, AN 2003-257609 & CN 1 183 445) describe una masa adhesiva no inflamable a la que, entre otras sustancias, puede añadirse polifosfato de amonio. No se describe una masa autoadhesiva, de modo que no se lleva a cabo ningún cumplimiento de requisitos impuestos en las condiciones de autoadhesividad.

Por ello, la presente invención se propone el objetivo de dar a conocer una masa autoadhesiva poco inflamable y lo más libre de disolvente posible que cumpla los requisitos mencionados anteriormente. Particularmente, la masa autoadhesiva debe ser adecuada para la preparación de cintas autoadhesivas poco inflamables que cumplan los requisitos de seguridad más exigentes.

Este objetivo se alcanza mediante una masa autoadhesiva poco inflamable que comprende

- (a) por lo menos, un componente adhesivo de acrilato,
- (b) por lo menos, un componente de polifosfato de amonio, y
- (c) por lo menos, un componente de resina,

presentando el, por lo menos, un componente de polifosfato de amonio una proporción en masa de, por lo menos, un 25% en la masa autoadhesiva.

Sorprendentemente, y de forma no previsible por parte del experto en la materia, una masa autoadhesiva según la formulación anterior presenta una tendencia muy reducida o nula a la inflamación, y una proporción de disolvente

muy reducida. Simultáneamente, la masa autoadhesiva según la invención presenta una mejor fuerza de adherencia en comparación con las masas autoadhesivas convencionales.

Las subreivindicaciones se refieren a perfeccionamientos preferentes de esta masa autoadhesiva.

La masa autoadhesiva puede utilizarse de forma particularmente ventajosa para la preparación de cintas autoadhesivas poco inflamables que comprenden una cinta portadora impregnada con un agente ignífugo, las cuales están recubiertas por una cara o por las dos caras con la masa autoadhesiva según la invención. A continuación se indican algunas particularidades para la preparación de las cintas autoadhesivas.

#### Masa autoadhesiva

La masa autoadhesiva según la invención se compone preferentemente de, por lo menos, un 35% en peso del, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato, por lo menos un 25% en peso de polifosfato de amonio, particularmente entre un 30 y un 40% en peso, y por lo menos un 25% en peso del, por lo menos, un componente de resina. El, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato presenta una masa molecular promedio  $M_w$ , como máximo, de 600.000 g/mol.

Preferentemente, como componentes principales de la masa autoadhesiva se utilizan masas autoadhesivas de acrilato o metacrilato, es decir masas autoadhesivas basadas esencialmente, por lo menos, en un monómero de metacrilato, que puede copolimerizarse eventualmente con uno o más comonómeros. En este caso, la mezcla monómeros/comonómeros del producto acabado puede presentarse ya completamente polimerizada o bien parcialmente polimerizada.

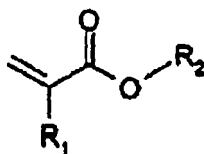
Los monómeros/comonómeros utilizados para la preparación de estas masas se seleccionan de tal modo que los polímeros resultantes puedan utilizarse como masas autoadhesivas a temperatura ambiente, particularmente de tal modo que los polímeros resultantes presenten propiedades autoadhesivas, por ejemplo según el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

A efectos de alcanzar una temperatura de transición vítrea  $T_G$  preferente de los polímeros, correspondiente a  $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ , para masas autoadhesivas que preferentemente se utilizan a temperatura ambiente, según las realizaciones anteriores se seleccionan muy preferentemente los monómeros y la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se seleccionan ventajosamente de tal modo que resulta el valor de  $T_G$  deseado para el polímero según la llamada igualdad de Fox (G1) (ver T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123).

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

En esta igualdad,  $n$  representa el número identificativo de cada monómero utilizado,  $w_n$  la proporción en masa del respectivo monómero  $n$  (% en peso) y  $T_{G,n}$  la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero compuesto por los respectivos monómeros  $n$  en grados Kelvin.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, el, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato, que preferentemente presenta una proporción en masa de, por lo menos, un 35% en la masa autoadhesiva, se basa, por lo menos, en un monómero de acrilato de fórmula general (1),



(1)

en la que  $R_1$  es H o un resto  $\text{CH}_3$ , y  $R_2$  es H o se selecciona de entre el grupo de restos alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o no sustituidos.

El resto  $R_2$  de estos monómeros de acrilato también puede estar sustituido con grupos funcionales, particularmente seleccionados de entre restos carboxilo, ácido sulfónico, hidroxilo, lactamo, lactona, amidas N-sustituidas, aminas N-sustituidas, carbamato, epoxi, tiol, alcoxi, ciano, halogenuro y éter.

## ES 2 273 105 T3

En una realización muy preferente, se utilizan monómeros de acrilato o metacrilato que comprenden ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con grupos alquilo, con entre 4 y 14 átomos de C, preferentemente con entre 4 y 9 átomos de C. Son ejemplos específicos, aunque no se pretende restringirlos a esta lista, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados, por ejemplo acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo.

Otros tipos de compuestos que pueden utilizarse son metacrilatos con restos cicloalquilo puenteados con, por lo menos, 6 átomos de C. Los cicloalquilalcoholes también pueden estar sustituidos, por ejemplo por grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, grupos halogenuro o ciano, o similares. Son ejemplos específicos metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

En un modo de proceder preferente, como comonómeros se utilizan compuestos que, como mínimo, presentan un sustituyente, particularmente grupos polares como grupos carboxilo, ácido sulfónico, hidroxilo, lactamo, lactona, amidas N-sustituidas, aminas N-sustituidas, carbamato, epoxi, tiol, alcoxi, cianuro, halogenuro o éter, o presentan grupos similares.

Son comonómeros igualmente adecuados, moderadamente básicos, amidas N-alquil sustituidas por uno o dos grupos, particularmente acrilamidas, por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-tert-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinillactamo, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, sin que esta lista sea limitante.

Otros ejemplos preferentes de monómeros son hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxipropilmetacrilato, alcohol alílico, ácido maleico anhídrido, ácido itacónico anhídrido, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, ácido vinilacético, acrilato de tetrahidrofurilo, ácido  $\beta$ -acriloloxipropiónico, ácido tricloracrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, sin que esta lista sea limitante.

En otro modo de proceder muy preferente, se utilizan como comonómeros compuestos vinílicos, particularmente ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros vinílicos, halogenuros vinilidénicos, compuestos vinílicos con ciclos aromáticos y heterociclos en posición  $\alpha$ . También en este caso cabe mencionar, sin ser excluyentes, algunos ejemplos, tales como acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

Además, en otro modo de proceder se utilizan opcionalmente fotoiniciadores con un doble enlace copolimerizable como comonómero. Como fotoiniciadores son adecuados los fotoiniciadores Norrish-I y Norrish-II. Son ejemplos de ellos, por ejemplo, acrilato de benzoina y una benzofenona acrilada de la firma UCB (Ebecril P 36®). En principio pueden copolimerizarse todos los fotoiniciadores conocidos por el experto en la materia que pueden reticular el polímero a través de un mecanismo de radicales por acción de radiación UV. Una visión general de los posibles fotoiniciadores utilizables, que pueden funcionalizarse con un doble enlace, puede encontrarse en Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. Como complemento se utiliza Carroy y otros en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (edit.), 1994, SITA, Londres.

En otro modo de proceder preferente, a los comonómeros descritos se añaden monómeros que presentan una temperatura de transición vítrea estática elevada. Como componentes resultan adecuados compuestos vinílicos aromáticos, por ejemplo estirolo, componiéndose preferentemente los núcleos aromáticos de componentes C<sub>4</sub> a C<sub>18</sub> y pudiendo contener heteroátomos. Son ejemplos particularmente preferentes 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metilestirolo, 3,4-dimetoxiestirolo, ácido 4-vinilbenzoico, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, así como mezclas de estos monómeros, sin que esta lista sea limitante.

Además, es un componente de la masa autoadhesiva un polifosfato de amonio con, por lo menos, un 25% en peso. El límite superior depende de la composición monómero/comonómero del poliacrilato, así como de la autoadhesividad preferente del sistema. Para proporciones en masa del polifosfato de amonio mayores del 60% en peso, la masa autoadhesiva ya no es inflamable, pero presenta una autoadhesividad muy reducida. En una configuración muy preferente de la invención, se utilizan entre un 30 y un 40% en peso del polifosfato de amonio. Los polifosfatos de amonio están comercialmente disponibles, por ejemplo bajo el nombre comercial Exolit™ 422.

Otro componente de las masas autoadhesivas son las resinas. Como resinas aditivas y proporcionadoras de adherencia pueden utilizarse todas las resinas adhesivas conocidas anteriormente y descritas en la bibliografía. Como ejemplos, cabe mencionar resinas de pineno, indeno y colofonio, sus derivados y sales dismutados, hidrogenados, polimerizados o esterificados, resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas, resinas de terpeno y resinas de terpeno-fenol, así como resinas de hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub>, así como otras resinas de hidrocarburo. Pueden utilizarse las combinaciones que se deseen de éstas y otras resinas a efectos de ajustar las propiedades de la masa adhesiva resultante según se desee. En general, pueden utilizarse todas las resinas (solubles) compatibles con el correspondiente polime-

tacrilato, mencionándose particularmente todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales, así como resinas naturales. Se remite explícitamente a la representación del estado de la técnica presentada en "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, 1989). En una configuración muy preferente se mezclan resinas de terpeno-fenol y resinas de hidrocarburo C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub>.

Además, pueden añadirse opcionalmente ablandantes de fosfato (agentes plastificantes), sustancias de relleno no inflamables, microbolas de otros materiales, ácido silícico, silicatos, agentes nucleantes, agentes espumantes, agentes de mezcla y/o agentes antienviejecimiento, estos últimos, por ejemplo, en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes fotoprotectores. En una configuración preferente se añaden oligofosfatos como plastificantes.

Adicionalmente, pueden añadirse reticulantes y promotores de la reticulación. Son reticulantes adecuados para la reticulación por haz de electrones y la reticulación por UV, por ejemplo, acrilatos bifuncionales o multifuncionales, isocianatos bifuncionales o multifuncionales (también en forma de bloque) o epóxidos bifuncionales o multifuncionales.

Para una reticulación opcional con luz UV, a la masa autoadhesiva pueden añadirse fotoiniciadores absorbentes de radiación UV. Son fotoiniciadores útiles, que pueden utilizarse muy favorablemente, los éteres de benzoina, por ejemplo metiléter de benzoina e isopropiléter de benzoina, acetofenonas sustituidas, por ejemplo 2,2-dietoxiacetofenona (por ejemplo, Irgacure 651<sup>®</sup> de la firma Ciba Geigy<sup>®</sup>), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona,  $\alpha$ -cetoles sustituidos, por ejemplo 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos, por ejemplo cloruro de 2-naftilsulfonilo, y oximas fotoactivas, por ejemplo 1-fenil-1,2-propandion-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

Los fotoiniciadores mencionados anteriormente y otros fotoiniciadores utilizables, y otros de tipo Norrish I o Norrish II, pueden contener los restos siguientes: restos benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoina, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, óxido de trimetilbenzoilfosfina, metiltiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoina, tioxantona, hexarilbisimidazola, triazina o fluorenona, pudiendo estar sustituidos cada uno de estos restos por uno o más átomos halógenos y/o uno o más grupos alquiloxy y/o uno o más grupos amino o grupos hidroxilo. Puede encontrarse una visión general en Fouassier ("Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995). Como complemento puede utilizarse Carroy y otros (en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (edit.), 1994, SITA, Londres).

#### *Procedimiento de preparación de la masa autoadhesiva*

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de la masa autoadhesiva poco inflamable, en el que

- (a) se prepara, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato por polimerización, por lo menos parcial, de por lo menos un monómero de acrilato, eventualmente en presencia de, por lo menos, un comonómero, y
- (b) se añaden, sucesivamente o simultáneamente, por lo menos un componente de polifosfato de amonio y, por lo menos, un componente de resina al, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato.

Para la preparación del componente de polimetacrilato se llevan a cabo ventajosamente polimerizaciones radicales convencionales con los monómeros, eventualmente en presencia de los comonómeros. Para las polimerizaciones radicales, preferentemente iniciadas térmicamente, se utilizan preferentemente sistemas iniciadores que contienen adicionalmente otros iniciadores con radicales, particularmente iniciadores azo o peroxo de descomposición térmica generadores de radicales. Principalmente, sin embargo, son adecuados todos los iniciadores para acrilatos convencionales y habituales para el experto en la materia. La producción de radicales centrados en C se describe en Houben Weil ("Methoden der Organischen Chemie", Vol. E 19a, pág. 60-147). Estos métodos se aplican de modo preferente análogamente.

Son ejemplos de fuentes de radicales adecuadas peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo. Cabe mencionar, sin ser excluyentes, algunos ejemplos de iniciadores de radicales típicos, tales como peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumol, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-t-butilo, ácido azo-diiso-butironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroxoato de t-butilo, benzopinacol. En una configuración muy preferente, como iniciador de radicales se utiliza 1,1'-azo-bis-(ciclohexancarbonitrilo) (Vazo 88<sup>TM</sup> de la firma DuPont) o azo-bis-isobutironitrilo (AIBN).

Los pesos moleculares M<sub>w</sub> máximos del componente adhesivo de acrilato, de 600.000 g/mol, se determinan mediante cromatografía por exclusión de tamaño (GPC) o espectrometría de masas con desorción/ionización inducida por láser asistida por matriz (MALDI-MS).

La polimerización puede llevarse a cabo en sustancia, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. En este caso es preferente mantener una cantidad de los disolventes utilizados lo más reducida posible. Son disolventes orgánicos adecuados alcanos puros (por ejemplo, hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, bencol, toluol, xilol), ésteres (por

ejemplo, éster etílico de ácido acético, éster propílico, butílico o hexílico del ácido acético), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, clorobenzol), alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y éteres (por ejemplo, dietiléter, dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización acuosas pueden mezclarse con un codisolvente miscible con agua o hidrófilo a efectos de asegurar que la mezcla de reacción se encuentra en forma de fase homogénea durante la transformación de los monómeros. Los codisolventes de utilización ventajosa para la presente invención se seleccionan de entre el grupo siguiente, que contiene alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinona, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados alcohólicos, derivados de hidroxiéter, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

El tiempo de polimerización, según el rendimiento y la temperatura, está comprendido entre 2 y 72 horas. Cuanto más alta puede seleccionarse la temperatura de reacción, es decir, cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, menor puede seleccionarse el tiempo de reacción.

Para el inicio de la polimerización, para los iniciadores de descomposición térmica resulta esencial la aplicación de calor. En este caso, la polimerización puede iniciarse por calentamiento hasta entre 50 y 160°C, según el tipo de iniciador.

Para la preparación también puede resultar ventajoso polimerizar el componente adhesivo de acrilato en sustancia. En este caso, resulta particularmente adecuada la técnica de prepolimerización. La polimerización se inicia con luz UV, pero se prosigue sólo hasta un rendimiento de entre aproximadamente el 10 y el 30%. A continuación, este jarabe polimérico puede, por ejemplo, plastificarse en láminas (en el caso más sencillo, cubitos de hielo) y posteriormente proseguir su polimerización en agua hasta obtener un rendimiento elevado. A continuación, las pastillas obtenidas pueden utilizarse como adhesivo de masa fundida de acrilato, utilizándose para el procedimiento por fusión preferentemente láminas compatibles con el poliácrlato. En este procedimiento de preparación, los materiales aditivos conductores de calor también pueden añadirse antes o después de la polimerización.

En otras variantes de configuración de la invención, se utilizan procedimientos de polimerización radical controlada o polimerización viva para la preparación de las masas autoadhesivas según la invención.

Otro procedimiento de preparación ventajoso para las masas autoadhesivas de polimetacrilato es la polimerización aniónica. En este caso, como medio de reacción se utilizan preferentemente disolventes inertes, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, o también hidrocarburos aromáticos.

La preparación de las cintas autoadhesivas poco inflamables se lleva a cabo ventajosamente por revestimiento a partir de sistemas "hotmelt", es decir a partir de la masa fundida (véase a continuación). Por ello, para el procedimiento de preparación puede resultar necesario eliminar el disolvente de la masa autoadhesiva antes del recubrimiento. En este caso, en principio, pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia. Un procedimiento muy preferente es la concentración a través de una extrusora de hélice simple o doble. La extrusora de doble hélice puede hacerse operar con las dos hélices actuando en el mismo sentido o en sentidos opuestos. Preferentemente, el disolvente o el agua se eliminan por destilación en diversas etapas bajo vacío.

Además, según la temperatura de destilación del disolvente, se aplica refrigeración. Los porcentajes residuales de disolvente son particularmente menores del 1%, preferentemente menores del 0,5% y de forma particularmente preferente menores del 0,2%. Se prosigue con el procesamiento del "hotmelt" a partir de la masa fundida.

En un procedimiento muy preferente, en la masa fundida se mezclan las resinas o el polifosfato de amonio. Esta mezcla a la masa fundida se lleva a cabo preferentemente en una extrusora de doble hélice o en una extrusora de rodillos planetarios. Mediante energía de cizallamiento, tanto las resinas como el polifosfato de amonio se distribuyen homogéneamente.

#### *Recubrimiento, portador, reticulación*

Para el recubrimiento en "hotmelt" pueden utilizarse diferentes procedimientos de recubrimiento. En una forma de realización, las masas autoadhesivas según la invención se recubren mediante un procedimiento de recubrimiento por rodillos. En el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989) se describen diferentes procedimientos de recubrimiento por rodillos. En otra forma de realización, las masas autoadhesivas se recubren mediante boquillas de masa fundida. En este caso, puede diferenciarse entre el procedimiento con contacto y el procedimiento sin contacto. En otro procedimiento, la masa autoadhesiva según la invención se aplica mediante recubrimiento por extrusión. El recubrimiento por extrusión se lleva a cabo preferentemente con una boquilla de extrusión. Las boquillas de extrusión utilizadas pueden pertenecer preferentemente a una de las categorías siguientes: boquilla en T, boquilla cola de pez y boquilla en arco. Los distintos tipos se diferencian por la forma de su canal de conducción de fluido.

Para las cintas autoadhesivas según la invención, se aplican las masas autoadhesivas sobre material no tejido, material no tejido de PET, compuesto tejido/no tejido o tejido. Esto puede tener lugar directamente o en un procedimiento de transferencia. Para el recubrimiento mediante procedimiento de transferencia, en primer lugar se deposita la pelícu-

## ES 2 273 105 T3

la autoadhesiva sobre un papel de cubierta o un papel antiadhesivo siliconado o fluorado, laminándose a continuación sobre el portador.

5 A efectos de alcanzar una baja inflamabilidad importante, el soporte de la cinta autoadhesiva poco inflamable está impregnado con un agente ignífugo. Un agente ignífugo particularmente eficaz para este objetivo es Flovan<sup>TM</sup>, de la firma Pfersee.

10 Opcionalmente, tras el recubrimiento de la cinta portadora con la masa autoadhesiva puede llevarse a cabo una reticulación por radiación UV. Para ello, la misma se irradia con radiación ultravioleta de onda corta dentro de un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 100 y 400 nm, según el fotoiniciador de UV utilizado, particularmente por utilización de lámparas de mercurio de alta presión o presión media con una potencia de entre 80 y 240 W/cm. La intensidad de irradiación se ajusta al respectivo rendimiento cuántico del fotoiniciador de UV y al grado de reticulación que se pretende aplicar.

15 Además, según un procedimiento preferente, la masa autoadhesiva según la invención puede reticularse mediante haces de electrones. Los dispositivos de irradiación típicos que pueden utilizarse son sistemas catódicos lineales, sistemas de escáner o sistemas de cátodos en segmentos, siempre y cuando se trate de aceleradores de haces de electrones. Puede encontrarse una descripción detallada del estado de la técnica y de los parámetros de procesamiento más importantes en Skelhorne ("Electron Beam Processing", en "Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints", Vol. 1, 1991, SITA, Londres). Las tensiones típicas de aceleración están comprendidas entre 50 y 500 kV, preferentemente entre 80 y 300 kV. Las dosis de difusión aplicadas varían entre 5 y 150 kGy, particularmente entre 20 y 100 kGy.

25 También pueden aplicarse los dos procedimientos de reticulación combinados entre sí, o bien otros procedimientos que permiten la irradiación a altas energías.

El resto de subreivindicaciones tienen como objeto otras configuraciones ventajosas de la invención.

### Ejemplos de realización

30 A continuación se describe la invención mediante experimentos, sin pretender limitarla innecesariamente mediante dicha selección de muestras analizadas.

Se aplicaron los procedimientos de ensayo siguientes.

35 *Cromatografía de permeación en gel GPC (ensayo A)*

40 La determinación del peso molecular  $M_w$  promedio y de la polidispersidad PD se llevó a cabo por cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se utilizó THF con un 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se llevó a cabo a 25°C. Como precolumna se utilizó PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$  [= 5  $\mu$ ], 10<sup>2</sup> nm [= 10<sup>5</sup> Å], ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación, se utilizaron las columnas PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$  [= 5  $\mu$ ], 10<sup>2</sup> nm, así como 10<sup>4</sup> nm y 10<sup>5</sup> nm [10<sup>2</sup> así como 10<sup>5</sup> y 10<sup>6</sup> Å], respectivamente con ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras era de 4 g/l, el caudal de 1,0 ml por minuto. Se midió con respecto a estándares PMMA.

45 *Resistencia a la ignición (ensayo B)*

El análisis de la inflamabilidad puede llevarse a cabo según UL-94 VTM-0, ISO 9772, ISO 9773 y IEC 60707. En el marco de la presente invención, las masas autoadhesivas según la invención se analizaron según DIN 40633, representando Z 3 = inflamable, Z 2 = autoextinguible y Z 1 = no inflamable.

50 *Fuerza de adherencia a 180°C (ensayo C)*

Se aplicaron sobre placas de acero bandas de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva aplicada sobre poliéster. Según la dirección y el alargamiento, se adhirieron sobre las placas de acero patrones longitudinales o transversales. 55 Las bandas autoadhesivas se presionaron dos veces sobre el sustrato con un peso de 2 kg. A continuación, la cinta adhesiva se retiró inmediatamente del sustrato a 30 mm/min y con un ángulo de 180°. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de la medición se indican en N/cm y son el promedio de tres mediciones. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en condiciones climatizadas.

60 *Disolvente residual (ensayo D)*

La determinación del porcentaje de disolvente residual se llevó a cabo por gravimetría. Se introdujeron 2 g del adhesivo fundido de acrilato en un recipiente de chapa, y éste se guardó abierto a 120°C en armario de secado. A continuación se midió nuevamente el peso. La diferencia entre el peso original del adhesivo y el peso medido se indica 65 como porcentaje de pérdida de disolvente residual.

**Preparación de las muestras**

## Ejemplo de referencia 1

5 Se llenó un reactor de vidrio de 2 l convencional para polimerización radical con 8 g de ácido acrílico, 392 g de acrilato de 2-etilhexilo y 300 g de acetona/isopropanol (90:10). Tras 45 minutos de conducción de nitrógeno gaseoso bajo agitación se calentó el reactor hasta 58°C y se añadieron 0,2 g de 2,2-azobis-(2-metil-butironitrilo) (Vazo 67<sup>®</sup>, de la firma DuPont). A continuación, el baño de calentamiento exterior se calentó hasta 75°C y se llevó a cabo la reacción constantemente a esta temperatura exterior. Tras 1 h de reacción se añadieron nuevamente 0,2 g de Vazo 67. Tras 3  
10 y 6 h, se diluyó respectivamente con 150 g de una mezcla de acetona/isopropanol (90/10). Para la reducción de los iniciadores residuales, tras 8 h y 10 h se añadieron 0,4 g de peroxidicarbonato de di-(4-tert-butilciclohexilo) (Perkadox 16<sup>®</sup>, de la firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpió tras 22 h y se refrigeró a temperatura ambiente.

15 La determinación del peso molecular según el ensayo A dio como resultado un  $M_w = 470.000$  g/mol con una polidispersidad de  $M_w/M_n = 4,3$ .

A continuación se eliminó el disolvente de las masas adhesivas mediante calor y bajo vacío, y se recubrió con ellas papel antiadhesivo siliconado (de la firma Laufenberg) a través de una boquilla (masa de recubrimiento 50 g/m<sup>2</sup>). A continuación se laminó por ambas caras un material no tejido impregnado con una capa de 50 µm de grosor del agente  
20 ignífugo Flovan (firma Pfersee). Las masa autoadhesivas se reticularon con 60 Gy y 200 kV ES.

La cinta autoadhesiva obtenida de este modo se analizó mediante los ensayos B, C y D.

## Ejemplo de referencia 2

25 Se procedió de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 30% en peso de hidróxido de magnesio/hidróxido de aluminio (Martinal OL-104S).

## Ejemplo de referencia 3

30 Se procedió de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 45% en peso de hidróxido de magnesio/hidróxido de aluminio (Martinal OL-104S).

## Ejemplo de referencia 4

35 Se procedió de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 15% en peso de fósforo rojo microencapsulado (Safest S3).

## Ejemplo de referencia 5

40 Se procedió de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 60% en peso de oligofosfato (Reofos 65<sup>TM</sup> de la firma Great Lake Chemicals).

## Ejemplo de referencia 6

45 Se procedió de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 20% en peso de polifosfato de amonio (Pyrovatex).

## Ejemplo 1

50 Se preparó un componente adhesivo de acrilato de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 30% en peso de polifosfato de amonio (Exolit 422) y un 30% en peso de resina de terpeno-fenol (Dertophene DT 110).

## Ejemplo 2

55 Se preparó un componente adhesivo de acrilato de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 30% en peso de polifosfato de amonio (Exolit 422) y un 30% en peso de resina C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> (TK 90, VFT Rüttgers).

## Ejemplo 3

60 Se preparó un componente adhesivo de acrilato de forma análoga al ejemplo de referencia 1. Antes del recubrimiento “hotmelt”, el polímero se mezcló en una amasadora con un 30% en peso de polifosfato de amonio (Exolit 422), un 30% en peso de resina C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> (TK 90, VFT Rüttgers) y un 5% en peso de oligofosfato (Reofos 65<sup>TM</sup> de la firma Great Lake Chemicals).

**Resultados**

En una primera etapa se determinó la resistencia a la ignición de las masas autoadhesivas de todos los ejemplos. La clasificación se llevó a cabo según Z 1 = no inflamable, Z 2 = autoextinguible y Z 3 = inflamable, según DIN 40633.

Los resultados se indican en la tabla 1.

TABLA 1

*Resistencia a la ignición según el ensayo B*

|    |  |                         |                                             |
|----|--|-------------------------|---------------------------------------------|
| 10 |  | <b>Ejemplo</b>          | <b>Resistencia a la ignición (ensayo B)</b> |
|    |  |                         |                                             |
|    |  | Ejemplo de referencia 1 | Z = 3                                       |
| 15 |  | Ejemplo de referencia 2 | Z = 3                                       |
|    |  | Ejemplo de referencia 3 | Z = 2                                       |
| 20 |  | Ejemplo de referencia 4 | Z = 2                                       |
|    |  | Ejemplo de referencia 5 | Z = 3                                       |
| 25 |  | Ejemplo de referencia 6 | Z = 2                                       |
|    |  | Ejemplo 1               | Z = 1                                       |
|    |  | Ejemplo 2               | Z = 1                                       |
| 30 |  | Ejemplo 3               | Z = 1                                       |
|    |  |                         |                                             |

De los datos de la tabla 1 se desprende que sólo en las masas autoadhesivas de los ejemplos según la invención 1 a 3 se alcanzó el grado Z = 1, siendo de este modo dichas masas autoadhesivas totalmente no ignífugas. De este modo, las masas autoadhesivas según la invención son también superiores a las respectivas masas de referencia a las que, en comparación con las descritas, sólo falta el componente de resina.

Para una caracterización adicional de las masas autoadhesivas según la invención se determinó según el ensayo C la adherencia sobre acero de las cintas autoadhesivas constituidas con las mismas. En la tabla 2 se indican los valores obtenidos.

TABLA 2

*Adherencia sobre acero según el ensayo C*

|    |  |                         |                                                    |
|----|--|-------------------------|----------------------------------------------------|
| 45 |  | <b>Ejemplo</b>          | <b>Adherencia sobre acero (ensayo C) en [N/cm]</b> |
|    |  |                         |                                                    |
|    |  | Ejemplo de referencia 1 | 5,2                                                |
| 50 |  | Ejemplo de referencia 2 | 1,4                                                |
|    |  | Ejemplo de referencia 3 | 1,0                                                |
| 55 |  | Ejemplo de referencia 4 | 4,1                                                |
|    |  | Ejemplo de referencia 5 | 1,6                                                |
| 60 |  | Ejemplo de referencia 6 | 4,4                                                |
|    |  | Ejemplo 1               | 8,7                                                |
|    |  | Ejemplo 2               | 8,5                                                |
| 65 |  | Ejemplo 3               | 8,0                                                |
|    |  |                         |                                                    |

## ES 2 273 105 T3

Mediante la comparación de los ejemplos de referencia se pone de manifiesto una adherencia inmediata reducida sobre acero, causada por la adición de aditivos. En cambio, los ejemplos según la invención exhiben una fuerza de adherencia significativamente mayor incluso en comparación con el componente adhesivo de acrilato puro del ejemplo de referencia, a la vez que una mejor protección ignífuga. De este modo, las masas autoadhesivas según la presente invención presentan ventajas significativas en comparación con los conceptos existentes para la mejora de la protección ignífuga de masas autoadhesivas de acrilatos.

Además, se determinó el porcentaje de disolvente residual para las cintas autoadhesivas según la invención. Los resultados se indican en la tabla 3.

TABLA 3

*Porcentaje de disolvente residual según el ensayo D*

| <b>Ejemplo</b> | <b>Porcentaje de disolvente residual (ensayo D) en [%]</b> |
|----------------|------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1      | 0,3                                                        |
| Ejemplo 2      | 0,2                                                        |
| Ejemplo 3      | 0,5                                                        |

Los valores medidos se mantienen a un nivel muy bajo, mostrando que las cintas autoadhesivas presentan porcentajes de disolvente residual muy bajos.

## REIVINDICACIONES

1. Masa autoadhesiva poco inflamable, que comprende

- (a) por lo menos, un componente adhesivo de acrilato,
- (b) por lo menos, un componente de polifosfato de amonio, y
- (c) por lo menos, un componente de resina,

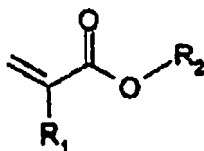
**caracterizado** porque el, por lo menos, un componente de polifosfato de amonio presenta una proporción en masa de, por lo menos, un 25% en la masa autoadhesiva.

2. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente de polifosfato de amonio presenta una proporción en masa comprendida entre un 30% y un 40% en la masa autoadhesiva.

3. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente de resina presenta una proporción en masa de, por lo menos, un 25% en la masa autoadhesiva.

4. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato presenta una masa molecular promedio  $M_w$ , como máximo, de 600.000 g/mol.

5. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato está basado, por lo menos, en un monómero de acrilato de fórmula general (1),



(1)

en la que  $R_1$  es H o un resto  $\text{CH}_3$ , y  $R_2$  es H o se selecciona de entre el grupo de restos alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$  saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o no sustituidos.

6. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato, además de, por lo menos, en un monómero de acrilato, está basado, por lo menos, en un comonómero en forma de un fotoiniciador con doble enlace copolimerizable, particularmente un fotoiniciador Norrish-I o Norrish-II, acrilato de benzoina o benzofenona acrilada.

7. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato, además de, por lo menos, en un monómero de acrilato, está basado, por lo menos, en un comonómero al cual se añade, por lo menos, otro componente con una temperatura de transición vítrea estática elevada, particularmente un compuesto aromático de vinilo, preferentemente con aromáticos o heteroaromáticos  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{18}$ .

8. Utilización de una masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la preparación de una cinta autoadhesiva poco inflamable, que comprende una cinta portadora impregnada con un agente ignífugo y recubierta por una cara o por las dos caras con la masa autoadhesiva.

9. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque como cinta portadora se utiliza un material no tejido, particularmente un material no tejido de PET, o un compuesto tejido/no tejido, o un tejido.

10. Utilización según las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizada** porque la cinta portadora se recubre con la masa autoadhesiva en forma de masa fundida mediante un procedimiento "hotmelt", particularmente mediante recubrimiento por rodillo, en un procedimiento por boquillas de masa fundida o por recubrimiento por extrusión.

11. Procedimiento para la preparación de una masa autoadhesiva poco inflamable según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que

- (a) se prepara, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato por polimerización, por lo menos parcial, de por lo menos un monómero de acrilato, eventualmente en presencia de, por lo menos, un comonómero, y

## ES 2 273 105 T3

- (b) se añaden, sucesivamente o simultáneamente, por lo menos un componente de polifosfato de amonio y, por lo menos, un componente de resina al, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque el, por lo menos, un componente de polifosfato de amonio y el, por lo menos, un componente de resina se combinan con una masa fundida de, por lo menos, un componente adhesivo de acrilato, particularmente en un procedimiento de extrusión.

13. Cintas adhesivas poco inflamables con una masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 7.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65