



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 510**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/00** (2006.01)  
**C09J 7/02** (2006.01)  
**A61L 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06759592 .6**  
96 Fecha de presentación : **11.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2016151**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Adhesivos acrílicos temofusibles.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.05.2011**

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Palasz, Peter, D.**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 359 510 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**

Adhesivos acrílicos termofusibles.

Ámbito de la invención

5 La invención se refiere a composiciones termofusibles reticulables por radiación y a las aplicaciones de uso final de las mismas.

Antecedentes de la invención

Las composiciones de adhesivo sensible a la presión (PSA) se emplean para cintas de adhesivo sensible a la presión, la cinta adhesiva está formada por un soporte y una composición de PSA.

10 Las composiciones de PSA reticulables por radiación, que incluyen las composiciones reticulables por UV y contienen un polímero reticulable por UV y una resina adherente, en general una resina de hidrocarburo, ya se conocen y se utilizan en la técnica. Ya son conocidos los PSA reticulables por radiación UV, pero las materias primas, en especial las resinas acrílicas, requeridas para la fabricación de tales adhesivos son caras. El coste de las materias primas hace que suba el coste de los adhesivos y, por consiguiente, el coste de los artículos fabricados empleando el adhesivo. Se ha añadido un exceso de adherente con el fin de reducir el coste del adhesivo, pero los adherentes debilitan al adhesivo y absorben la radiación UV, lo cual se traduce en una merma de las propiedades cohesivas útiles.

Existe demanda en la técnica de adhesivos acrílicos termofusibles reticulables por radiación, formulados únicamente con una cantidad útil de adherente y cantidades reducidas de resina acrílica, que es cara. La presente invención se centra en esta demanda de la técnica.

20 Resumen de la invención

La invención proporciona composiciones de adhesivo reticulable por radiación y artículos de PSA que contienen un adhesivo reticulado por radiación.

25 Una forma de ejecución de la invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión, reticulable por radiación, que contiene un polímero acrílico y un copolímero de poliolefina y, si se desea o requiere, una resina adherente y/o un fotoiniciador. Se ha encontrado de modo sorprendente que los copolímeros de poliolefina pueden utilizarse como aditivos en composiciones de adhesivo reticulable por radiación. El uso de los copolímeros de poliolefina reduce la cantidad de resina acrílica requerida para obtener las propiedades adhesivas deseables.

30 El polímero acrílico es un polímero acrílico reticulable por UV que contiene un copolímero acrílico unido mediante un enlace covalente a un grupo fotorreactivo. Los copolímeros acrílicos UV especialmente preferidos contienen un acrilato de alquilo de C4 a C8 y está unido al mismo mediante un grupo benzofenona.

35 Otra forma de ejecución de la invención se refiere a artículos fabricados que contienen un adhesivo, que está unido de forma permanente al sustrato del artículo y puede utilizarse para pegar el artículo de forma soltable o despegable sobre otro artículo. Los artículos de la invención incluyen las cintas, las películas para transferencia de etiquetas y similares y son útiles además como adhesivos de embalaje. Los artículos del tipo emplastos médicos, vendajes y cintas que se adhieren con unión pegada a la piel están contemplados por esta invención. Son preferidos los artículos adhesivos, p.ej. cintas, películas de transferencia y similares, fabricados por recubrimiento con un adhesivo reticulable por radiación, formado por un polímero acrílico y una poliolefina, sobre la superficie de un sustrato, exponiendo el adhesivo aplicado a la energía radiante durante un tiempo suficiente para reticular el adhesivo. En una forma de ejecución especialmente preferida, el adhesivo reticulable por radiación contiene un polímero acrílico reticulable por UV, EVA y/o EnBA y un adherente. En una forma preferida de ejecución, el polímero acrílico reticulable por UV es el acrilato de 2-etilhexilo que contiene un grupo benzofenona unido mediante enlace covalente.

Descripción detallada de la invención

45 Ahora se ha descubierto que las composiciones de adhesivo fabricadas con polímeros acrílicos reticulables por radiación y poliolefinas pueden utilizarse para fabricar artículos adhesivos sensibles a la presión, por ejemplo cintas y similares. Se ha descubierto que el uso de copolímeros de poliolefina transparentes, reticulables por UV, reduce la cantidad de resina acrílica requerida para la fabricación de productos adhesivos, por ejemplo cintas sensibles a la presión. El aditivo poliolefina no interfiere en la absorción UV ni contribuye sustancialmente a la pérdida de las propiedades adhesivas. Como tales, los adhesivos que contienen aditivos de poliolefina son menos caros, porque en

las formulaciones de la invención se pueden emplear cantidades pequeñas de los polímeros acrílicos, que son caros.

5 El término “adhesivo termofusible sensible a la presión” o “composición de adhesivo termofusible sensible a la presión” se emplea aquí para indicar un adhesivo o composición de adhesivo que, después de la producción de los artículos adhesivos, por ejemplo cintas adhesivas y láminas adhesivas aplicando un adhesivo o composición de adhesivo sobre un material de base, por ejemplo papel, tela o película de plástico, es capaz de formar una capa de adhesivo sensible a la presión o de composición de adhesivo sensible a la presión sobre el material de base aplicándolo a dicho material de base en forma de adhesivo termofusible (hot-melt).

10 El término “adhesivo sensible a la presión” se emplea aquí para indicar un material viscoelástico que se adhiere instantáneamente a la mayoría de sustratos cuando se aplica una ligera presión y permanece pegajoso de modo permanente.

15 El término “adherente (adherente)” se emplea aquí para indicar cualquier composición útil para impartir pegajosidad a la composición de adhesivo termofusible. En la norma ASTM D-1878-1T se define la pegajosidad como “la propiedad de un material que le permite formar una unión de resistencia medible inmediatamente por contacto con otra superficie”.

El término “adhesivo reticulable por radiación” se emplea aquí para indicar una composición de adhesivo que puede El término “radiación” se emplea aquí para incluir la radiación actínica, por ejemplo la radiación ultravioleta y la radiación ionizante creada por la emisión de electrones de partículas nucleares muy aceleradas, por ejemplo neutrones, partículas alfa, etc.

20 Los adhesivos reticulables por radiación útiles para la práctica de la invención contienen en general, como resina de base, un polímero acrílico y una poliolefina. En función de la composición de la reticulación pretendida por la invención, la composición puede contener también un fotoiniciador y/o un adherente (tackifier).

25 Los ejemplos de fotoiniciadores que pueden emplearse incluyen uno o más de los siguientes: benzofenona, bencil-dimetil-cetal, isopropiltioxantona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)(2,4,4-trimetilpentil)-fosfina, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, óxidos de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, 1-hidroxíciclohexil-fenil-cetona, 2-bencil-2-(dimetil-amino)-1-4-(4-morfolinil)fenil-1-butanona, alfa,alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2-metil-1-4-(metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona, 2-hidroxi-1-4-(hidroxietoxi)fenil-2-metil-1-propanona.

30 Un adhesivo reticulable por radiación preferido contiene, como resina de base, un polímero acrílico. En la práctica de la invención pueden utilizarse las mezclas (blends) de polímeros acrílicos. El polímero acrílico está unido a un grupo fotorreactivo (se alude en este caso a un polímero acrílico reticulable por UV). Un polímero acrílico reticulable por UV preferido contiene una molécula con estructura de polímero acrílico que se modifica con grupos fotorreactivos polimerizados, p.ej., un grupo benzofenona modificado, que está unido químicamente a la cadena del polímero acrílico. El polímero se reticula por injerto químico provocado por la excitación del fotoiniciador por irradiación UV.

35 Los copolímeros acrílicos UV especialmente preferidos contienen un acrilato de alquilo de C4 a C8, que lleva unido un grupo benzofenona lateral. Estos polímeros reticulables UV son productos comerciales, suministrados p.ej. por la empresa BASF con el nombre comercial de acResin<sup>®</sup> UV. Estos materiales son materias primas acrílicas libres de disolventes y de agua y pueden utilizarse para la fabricación de cintas y etiquetas sensibles a la presión. Estos polímeros son líquidos muy viscosos a temperatura ambiente y tienen que calentarse a una temperatura de aprox. 120-130°C para que sean lo suficientemente fluidos (viscosidad aprox. 40 Pa·s) para el proceso de recubrimiento sobre soportes de papel o de plástico. A esta temperatura pueden aplicarse sobre el sustrato o vehículo de soporte por sistemas convencionales de aplicación de masas fundidas. Por tanto, pueden procesarse como adhesivos termofusibles (hot-melts). Después de haberse depositado sobre el soporte, la película de polímero se reticula por irradiación UV para generar las propiedades adhesivas requeridas.

45 Un copolímero acrílico UV especialmente preferido contiene el acrilato de 2-etilhexilo, que tiene unido al mismo un grupo benzofenona lateral. Estos copolímeros acrílicos UV son productos comerciales que p.ej. la empresa BASF suministra con los nombres comerciales de acResin<sup>®</sup> A 203 UV y acResin<sup>®</sup> A 204 UV. El producto acResin<sup>®</sup> A 258 UV de BASF, que, como componente principal, contiene el acrilato de butilo, puede utilizarse también para llevar a la práctica esta invención.

Otros polímeros reticulables por UV útiles incluyen al DS 3552X, otro producto comercial de BASF.

50 Los adhesivos de la invención contienen de forma típica de un 50 % en peso hasta un 80 % en peso del polímero reticulable por UV.

Además de los polímeros reticulables UV, los adhesivos de la invención contienen un polímero de poliolefina. Se ha descubierto que las poliolefinas pueden utilizarse con ventaja como cargas de relleno, con lo cual se reduce el coste de la formulación final del PSA.

5 Se ha encontrado que los copolímeros de etileno son muy compatibles con los polímeros acrílicos termofusibles, lo cual es sorprendente porque los polímeros acrílicos son muy polares.

10 Tales polímeros incluyen a las poliolefinas semicristalinas y amorfas y a los polímeros o copolímeros que contienen etileno, así como las mezclas de los mismos. En una forma preferida de ejecución, el adhesivo contiene por lo menos un copolímero de etileno, y puede contener una mezcla de dos o más polímeros. El término copolímero de etileno se emplea aquí para indicar homopolímeros, copolímeros y ter- o multi-polímeros de etileno. Los ejemplos de copolímeros de etileno incluyen a los copolímeros de uno o más monómeros polares, que pueden copolimerizarse con etileno, por ejemplo el acetato de vinilo u otros ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos, o el ácido acrílico o metacrílico o sus ésteres con metanol, etanol u otros alcoholes. Se incluyen el etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, etileno-acrilato de n-butilo, etileno-ácido acrílico, etileno-metacrilato y mezclas de los mismos. Otros ejemplos incluyen, pero no se limitan a: polietileno, interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, poli-(buteno-1-coetileno), polipropileno atáctico, polietileno de baja densidad, copolímeros lineales homogéneos de etileno/ $\alpha$ -olefina, copolímeros de etileno-acrilato de n-butilo y copolímeros de etileno-éster de vinilo. Los copolímeros aleatorios y de bloques, así como sus mezclas, pueden utilizarse en la práctica de la invención. Los adhesivos de la invención contendrán con preferencia por lo menos un copolímero de etileno. Una forma especialmente preferida de ejecución contiene un copolímero de etileno-acrilato de n-butilo y/o un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

20 Las poliolefinas se utilizarán de forma típica en cantidades de hasta el 50 % en peso, de modo más típico en cantidades comprendidas entre el 10 % en peso y el 30 % en peso.

25 El uso de poliolefinas en las formulaciones de adhesivo de la invención proporcionan una mejor resistencia al agua y a los disolventes, y son transparentes a la radicación UV, por lo tanto no interfieren en las reacciones de radicales libres del mecanismo de reticulación UV. Por consiguiente pueden conseguirse una penetración más profunda y un tiempo de curación mayor de las películas gruesas cuando se emplean los adhesivos de la invención. Se ha encontrado además que las mezclas de resina acrílica y poliolefina permiten emplear resinas adherentes incompatibles con las poliolefinas, p.ej. el Kristalex F85.

30 Tal como se ha mencionado antes, poliolefinas no interfieren en las reacciones de radicales libres del mecanismo de reticulación UV, a diferencia de los adherentes convencionales. Se ha observado además que las poliolefinas conservan la resistencia cohesiva (10-20 % en peso) de los polímeros acrílicos reticulables UV mejor que los adherentes convencionales. Por otro lado, la adición de la poliolefina no provoca un aumento significativo de la viscosidad.

35 Los adhesivos de la invención contendrán también con preferencia un adherente compatible. Se entiende por adherente compatible, como los expertos podrán suponer, un adherente que es capaz de mezclarse con el polímero adhesivo, p.ej. un polímero acrílico. En una forma preferida de ejecución, el adherente es un adherente basado en la colofonia, y más específicamente en ésteres de colofonia, ácidos de colofonia y versiones hidrogenadas de los mismos. Entre los ejemplos se incluyen el Foral 85 (Eastman), Pine Crystal KE 311 (Arakawa) y Staybelite Ester 10 (Hercules), así como los poli(éteres de vinilo), como son el tipo Lutonal M40 de BASF. Otros adherentes útiles incluyen a las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo las resinas de alfa-metil-estireno, que tienen un punto de reblandecimiento inferior a 110°C. Los ejemplos de estos compuestos incluyen al Kristalex 3085 (Kristalex F85), una resina de alfa-metil-estireno que tiene un punto de reblandecimiento en torno a 85°C y es un producto comercial de Eastman Chemical.

Los niveles de adherentes se sitúan en general hasta el 40 % en peso, de modo más típico y con preferencia entre el 30 % en peso y el 20 % en peso.

45 Las composiciones de la invención pueden contener otros aditivos, ya conocidos por los expertos. Estos aditivos pueden incluir, pero sin limitarse a ellos: pigmentos, cargas de relleno, aditivos fluorescentes, aditivos que mejoran el flujo, aditivos nivelantes, agentes humectantes, tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores reológicos, estabilizantes y antioxidantes. Otros aditivos opcionales incluyen a los oligómeros insaturados y los monómeros multifuncionales que contienen grupos funciones acrilato o metacrilato, por ejemplo los SR 295, SR 355 y SR 350 suministrados por Sartomer, y fotoiniciadores adicionales. Son aditivos preferidos aquellos que no tienen una absorción apreciable de las longitudes de onda de interés.

Los antioxidantes se añaden típicamente para proteger los ingredientes de la degradación durante la fabricación y el uso de las composiciones de adhesivo y para asegurar la estabilidad térmica a largo plazo, sin embargo, no deben interferir en la reticulación del polímero por irradiación.

Las combinaciones de antioxidantes suelen ser más eficaces, debido a los diferentes mecanismos de degradación a los que están sometidos los diversos polímeros. Ciertos fenoles estéricamente impedidos, compuestos organometálicos, aminas aromáticas, fosfitos aromáticos y compuestos de azufre son útiles para este fin. Los ejemplos de tipos eficaces de estos materiales incluyen a los antioxidantes fenólicos, los compuestos tio y los fosfitos de tris(nonilfenilo).

En general se incluye en las composiciones de adhesivo hasta un 3 % en peso de uno o más antioxidantes. Habitualmente del 0 al 3 % en peso, con preferencia del 0,1 % al 3% en peso, con mayor preferencia del 0,4% en peso al 2,0% en peso.

Los antioxidantes representativos que pueden utilizarse para la práctica de la invención incluyen: 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-benceno; tetrakis-3(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritrilo; 4,4'-metilenobis(2,6-tert-butilfenol); 4,4'-tiobis(6-tert-butil-o-cresol); 2,6-di-tert-butilfenol; acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo, 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,2,5-triazina; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil-fosfonato de di-n-octadecilo; 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo; y hexa[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de sorbita. Estos compuestos son productos comerciales de Ciba.

El polímero reticulable UV, la poliolefina y, si se desea, el adherente (así como otros componentes deseables, por ejemplo un antioxidante) se mezclan entre sí a una temperatura en torno a 130°C, pero no superior a 150°C, hasta que se forme una mezcla transparente. El aire ocluido puede eliminarse aplicando vacío.

Después de aplicarla como recubrimiento sobre un soporte, por ejemplo un papel o una lámina, se someterá la composición a la irradiación UV. Por acción de la luz UV, los grupos fotorreactivos del polímero reticulable UV se reticular, generando la estructura de polímero. En la práctica de la invención pueden utilizarse los bulbos H convencionales y las lámparas de vapor de mercurio de media presión, que emiten longitudes de onda UV, para reticular los adhesivos de la invención.

Los adhesivos sensibles a la presión de la invención pueden emplearse con ventaja para fabricar artículos adhesivos, que incluyen, pero no se limitan a: cintas industriales y películas de transferencia. Las cintas de una sola cara adhesiva o de ambas caras adhesivas, así como las películas libres soportadas o sin soporte están contempladas en esta invención. Se incluyen también, sin limitación, las etiquetas, las decalcomanías, las placas con inscripciones, los materiales decorativos y reflectantes, los cierren que pueden cerrarse repetidamente, los dispositivos de prevención antirrobo y contra falsificación.

En una forma de ejecución, el artículo adhesivo contiene un adhesivo que se ha depositado como recubrimiento por lo menos sobre la mayor parte de la superficie de un soporte que tiene una primera y una segunda superficie principal. Los sustratos útiles como soportes incluyen, pero no se limitan a: las espumas, los metales, los textiles y diversas películas de polímeros, por ejemplo de polipropileno, poliamida y poliéster. El adhesivo puede estar presente en una o en ambas superficies del soporte. Si el adhesivo se aplica como recubrimiento sobre las dos superficies del soporte, el adhesivo de cada una de ellas podrá ser el mismo o diferente.

Los soportes que pueden utilizarse para la práctica de esta invención incluyen, con o sin modificación, las láminas metálicas, las láminas compuestas o las películas que contiene materiales del tipo politetrafluoretileno (TEFLON®) o equivalentes de los mismos, copolímeros de bloques de poliéter-amida, poliuretanos, poli(cloruro de vinilideno), poliamida (Nylon), elastómeros de silicona, copolímeros de tipo caucho de poliisobutileno-estireno, estireno-butadieno y estireno-isopreno, polietileno, poliéster, y otros materiales de este tipo que se emplean en la técnica para artículos adhesivos sensibles a la presión. Son especialmente preferidos los polímeros termoplásticos, tales como las poliolefinas, por ejemplo el polietileno y polipropileno, y los poliésteres del tipo poli(tereftalato de etileno). El poli(cloruro de vinilo) es especialmente preferido como sustrato de soporte para la fabricación de los artículos adhesivos de la invención.

Los adhesivos sensibles a la presión son útiles además para la fabricación de artículos médicos, como son los sellos de ostomía, cintas adhesivas y vendajes, sellos adhesivos para el drenaje de heridas, vendajes de heridas, como adhesivos para otros productos y similares, que se adhieren a la piel humana y permanecen pegados incluso cuando el ambiente es húmedo.

El adhesivo de la invención es también indicado para las aplicaciones transdérmicas. El adhesivo sensible a la presión de la invención puede incorporarse al dispositivo de administración farmacológica transdérmica diseñado para entregar una cantidad terapéuticamente eficaz de un producto a la piel de un paciente, p.ej. para curar la irritación cutánea o para entregar una cantidad terapéuticamente eficaz de fármaco a través de la piel del paciente. El término transdérmico indica el uso de la piel como puerta de entrada para la administración de fármacos por vía tópica. El fármaco aplicado por vía tópica pasa a la piel y/o a través de la piel. Por tanto, "transdérmico" en sentido amplio indica la administración tópica de un fármaco que actúa localmente, es decir, en la superficie de la piel o

dentro de ella, por ejemplo un parche sobre una zona manchada, empleado para tratar la acné, y la aplicación tópica de un fármaco que actúa sistémicamente por difusión a través de la piel, entrando después en el torrente circulatorio.

5 La invención se describirá a continuación con los siguientes ejemplos, que se incluyen con una finalidad ilustrativa y en modo alguno se pretende limitar con ellos el alcance de la invención.

### Ejemplos

En los ejemplos siguientes, los métodos de ensayo se realizan del modo siguiente.

#### Reticulación UV

10 Se reticulan las películas de adhesivo empleando lámparas de vapor de mercurio de media presión, dentro de una instalación de laboratorio para la reticulación UV. La dosis de radiación UVC se mide y se registra empleando un EIT Power Puck. La región UVC es la región comprendida entre 200 y 280 nm. Los grupos del fotoiniciador benzofenona tienen un pico de absorbancia en esta región.

#### Pelado

15 Se vierten los adhesivos en forma de película de 60 gramos por metro cuadrado sobre un molde de silicona, empleando un aparato de recubrimiento por laminación del tipo Chemsultants Hot melt laminator coater. La película libre reticulada se transfiere a una película de soporte de PET de 36 ó 50 µm de grosor.

20 Se mide la adhesión como resistencia al pelado como la fuerza requerida para arrancar una cinta sensible a la presión de un panel estándar de acero inoxidable, desde un ángulo y con una velocidad especificados. La fuerza requerida se expresa en newtones por 25 mm de anchura de la cinta. El equipo empleado incluye un rodillo estándar recubierto con caucho del tipo FINAT de 2 kg y un dinamómetro estándar de tipo Instron.

25 Se aplica el procedimiento siguiente: se limpia un panel de acero inoxidable (acero Afer de la empresa Rocholl GmbH) por el método FINAT estándar. Antes de utilizar el panel de acero inoxidable se esmerila a lo largo de la longitud del panel de ensayo con un papel de lija de grano 400, húmedo resistente al agua y seco, debajo de un grifo de agua, hasta que el agua fluya suavemente sobre la plancha de acero. Después se enjuaga con agua y se seca, se limpia con acetato de etilo y se acondiciona a temperatura ambiente por lo menos durante 1 hora.

Se acondiciona el recubrimiento a ensayar durante 24 horas a 23°C ± 2°C y 50% ± 5% de humedad relativa (HR). Se cortan tiras que tienen las dimensiones siguientes: 25 mm x 175 mm.

30 Se retira el papel de soporte de cada tira y se coloca la tira con el adhesivo boca abajo sobre una plancha de ensayo limpia, empleando una ligera presión del dedo, y sobre ella se pasa dos veces en cada dirección un rodillo de ensayo estándar de tipo FINAT de 2 kg, con una velocidad aproximada de 10 mm por segundo. Después de aplicar las tiras sobre la plancha de ensayo a razón de una por 2 minutos, se dejan las tiras en reposo hasta que la 1ª pieza de ensayo haya tenido un reposo de 20 minutos o de 24 horas.

35 El dinamómetro Instron se ajusta para trabajar con una velocidad de estirado de 300 mm por minuto. El extremo libre de la cinta se dobla hacia atrás, formando un ángulo de 180°, se sujeta con la mordaza superior del Instron. El extremo del panel se sujeta con la mordaza inferior del Instron. Entonces se pela la tira de ensayo arrancándola del panel y se anota la fuerza de pelado en newtones por 25 mm de anchura de la cinta.

Los resultados obtenidos para el modo de fallo del adhesivo se clasifican del modo siguiente:

AF: fallo de adhesión o pelado neto. La pieza de ensayo se separa de la plancha de base sin dejar ningún residuo.

40 CF: fallo cohesivo. La película de adhesivo se divide cohesivamente y deja residuos sobre la pieza de ensayo y sobre la plancha de base.

#### Experimentos de mezclado

45 El método general aplicado para mezclar la resina acrílica con la poliolefina es el siguiente. Se mezcla la formulación inicial de 90 partes del polímero acrílico con 10 partes de la poliolefina, se calienta este material en una estufa a 130°C realizando un mezclado manual con espátula. Después de aprox. una hora se saca la muestra y se inspecciona visualmente para determinar si se ha mezclado bien y si es transparente. Si la muestra es transparente a la

luz, entonces se clasifica como transparente. Si la muestra se vuelve blanca, se considera que la olefina no se ha mezclado. Se preparan otras formulaciones, que se definen en las tablas siguientes.

Medición de la viscosidad

5 La medición de la viscosidad se realiza en un viscosímetro Brookfield DV-I a la temperatura definida. Se emplea una muestra de 10 g con la varilla del nº 27, ajustando la velocidad de giro a 4 rpm.

Ejemplo 1

Se ensaya a diferentes niveles la compatibilidad de los copolímeros Licocene de polietileno/polipropileno (suministrados por la empresa Clariant) con una resina acrílica A 204. En la tabla 1 se recogen los datos de la observación visual y de la viscosidad (medida con un viscosímetro Brookfield, empleando la varilla 27, a 130°C).

10 Tabla 1

UV + olefina	% en peso de olefina	viscosidad, MPa, a 130°C	observación
A 204		49.000	
A 204 + PP1302	10	50.620	transparente
A 204 + PP1302	20	46.500	transparente
A 204 + PP1502	10	56.750	transparente

Estos resultados indican que las viscosidades no cambian cuando se añade un 10% en peso. El ejemplo indica además que los diferentes sistemas mezclan bien.

Ejemplo 2

15 Se ensaya la compatibilidad de copolímeros de polietileno/acetato de vinilo (X = % de acetato de vinilo; Y = índice de fluidez de masa fundida) suministrados por diversos fabricantes, p.ej., Arkema Inc. o Exxon Mobil Chemicals) con una resina acrílica A 204. En la tabla 2 se recogen los datos de la observación visual y de la viscosidad (medida con un viscosímetro Brookfield, empleando la varilla 27, a 130°C).

Tabla 2

olefina	% en peso	viscosidad, MPa, a 130°C	
A 204		49.000	
EVA 28-2500	10	56.400	ligeramente turbio
EVA 28-800	10	59.370	ligeramente turbio
EVA 28-150	10	60.250	transparente
EVA 28-150	38		transparente
EVA 28-50	10	62.250	transparente

20

Estos resultados indican que los EVA de diferentes fluideces de masa fundida son compatibles.

Ejemplo 3

25 Se ensaya la compatibilidad de copolímeros Lotryl de polietileno/acrilato (X (% de acrilato); Y (índice de fluidez) suministrados por Arkema Inc.) con la resina acrílica A 204. En la tabla 3 se recogen los datos de la observación visual y de la viscosidad (medida con un viscosímetro Brookfield, empleando la varilla 27, a 130°C).

Tabla 3

olefina	% en peso	MPa, 130°C	tipo	comentario
ENBA 35-320	10	60.300	PE/acrilato de butilo	transparente
ENBA 35-320	41		PE/acrilato de butilo	transparente
ENBA 33-900	10		PE/acrilato de butilo	transparente

ENBA 33-900	30	71.300	PE/acrilato de butilo	transparente
EHA 37-173	10	62.500	PE/acrilato de etil-hexilo	transparente
EHA 37-550	10	58.870	PE/acrilato de etil-hexilo	transparente
EHA 37-550	40		PE/acrilato de etil-hexilo	transparente

Ejemplo 4

5 Se ensaya la compatibilidad de copolímeros de polietileno con la resina acrílica A 204. En la tabla 4 se recogen los datos de la observación visual y de la viscosidad (medida con un viscosímetro Brookfield, empleando la varilla 27, a 130°C).

Tabla 4

olefina	% en peso	MPa, 130°C	tipo	comentario
Affinity GA 1900	10	60.500	PE/octeno	transparente
Affinity GA 1950	10	62.000	PE/octeno	transparente
Affinity GA 1950	25		PE/octeno	transparente
AC 8	10	52.870	polietileno	blanca a t.amb.
AC 540	10	54.400	PE/ácido acrílico	transparente

(Affinity suministrados por Dow Chemical; los productos AC suministrados por Honeywell)

Ejemplo 5

10 Se aplican muestras de adhesivo, que contienen varios copolímeros de polietileno con la resina acrílica A 204, en forma de recubrimiento a razón de 60 g/m<sup>2</sup> sobre un forro de silicona y después se exponen a una radiación UVC de 120 mJ/cm<sup>2</sup>. Se trasladan las películas reticuladas a una lámina PET de 36 micras y se miden los valores de adhesión y resistencia al pelado sobre plancha de acero, expresados en N/25 mm. Los resultados se recogen en la tabla 5.

Tabla 5

A 204, % en peso	poliolefina	% en peso	pelado a los 20 minutos	pelado a las 24 h
90	EVA 28-150	10	12,2 AF	13,3 AF
90	35BA320	10	12,0 AF	12,7 AF
90	37LH175	10	12,2 AF	12,9 AF
90	37LH175	10	11,3 AF	12,8 AF
90	PP1302	10	12,8 AF	17,5 AF
85	PP1302	15	10,7 AF	15,8 AF
97	PP1302	3	11,0 AF	12,0 AF
100		0	9,6 AF	11,3 AF

15 Estos datos indican que las diferentes poliolefinas no reducen los valores de adhesión o resistencia al pelado de la resina A 204 de BASF, actúan principalmente solo como carga de relleno. Todas ellas se comportan de modo similar.

Ejemplo 6

20 Las formulaciones de adhesivo fabricadas con la resina A 204 y diferentes poliolefinas, se aplican en forma de recubrimiento a razón de 60 g/m<sup>2</sup> empleando un recubridor Chemsultants sobre un forro de silicona, después se reticulan con bulbos H en la instalación de reticulación UV del laboratorio con una radiación UVC de 90 mJ/cm<sup>2</sup>. Las tres películas se colocan sobre una lámina PET de 50 micras y se ensayan sobre acero inoxidable. Los resultados se recogen en la tabla 6.

25 Tabla 6

## ES 2 359 510 T3

A 204, % en peso	poliolefina	% en peso	adherente	% en peso	claridad	pelado a los 20 minutos	pelado a las 24 horas
60%	ENBA33-900	25	Foral 85E	15	amarillo pálido	26 CF	27 CF
70%	Licocene PP 1302	20	Foral 85E	10	amarillo pálido	17 AF	21 AF
68%	Licocene PP 1302	17	Foral 85E	15	amarillo pálido	31 AF	37 CF

Estos resultados indican que las formulaciones de poliolefina pueden mezclarse con los adherentes convencionales, obteniéndose resultados de adhesión o resistencia al pelado típicos, como si no se utilizaran cargas de relleno.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de adhesivo reticulable por radiación que contiene un polímero acrílico y una poliolefina semi-cristalina o amorfa, en el que un fotoiniciador está unido a dicho polímero acrílico mediante enlace covalente.
2. La composición de la reivindicación 1, que contiene además un fotoiniciador.
- 5 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero acrílico reticulable por UV contiene el acrilato de 2-etilhexilo.
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, que contiene además un éster de colofonia hidrogenado y/o una resina adherente de ácidos de colofonia.
- 10 5. La composición de la reivindicación 3, en la que el fotoiniciador contiene un grupo benzofenona y la poliolefina contiene etileno-acetato de vinilo.
6. La composición de una de las reivindicaciones de 1 a 5, que contiene además un monómero acrílico multifuncional.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, que se reticula por irradiación UV.
- 15 8. Un artículo que se pega por adhesión sobre la superficie de un sustrato, dicho artículo consta de un sustrato soporte que se recubre en por lo menos una de sus caras con la composición de la reivindicación 7.
9. El artículo de la reivindicación 8, que es una cinta.