



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 642**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09164741 .2**

96 Fecha de presentación : **07.07.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2143773**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.01.2010**

54 Título: **Masas adhesivas y procedimientos para su fabricación.**

30 Prioridad: **11.07.2008 DE 10 2008 032 571**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.07.2011**

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

72 Inventor/es: **Prenzel, Alexander y**  
**Beschmann, Jennifer**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

**ES 2 362 642 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).

## DESCRIPCION

Masas adhesivas y procedimientos para su fabricación

5 La presente invención se refiere a masas adhesivas por contacto, las cuales se encuentran como un sistema acuoso (masas adhesivas en forma de dispersiones o emulsiones), y/o masas adhesivas por contacto, que se procesan en ausencia de disolventes (masas adhesivas por contacto del tipo masas fundidas en caliente). Las masas adhesivas por contacto según la invención se caracterizan por una buena procesabilidad y en particular una buena capacidad de recubrimiento debido a las buenas propiedades del producto. La invención comprende la composición de nuevas formulaciones de masas adhesivas por contacto, su fabricación, procesado y empleo en productos autoadhesivos. Además, forma parte de esta invención un nuevo concepto, mediante el cual puede lograrse la combinación de una buena procesabilidad y unas buenas propiedades del producto para dichas formulaciones de masas adhesivas por contacto.

15 **Estado actual de la técnica**

En el campo de los adhesivos, los adhesivos por contacto se caracterizan en particular por su permanente adhesividad. Un material que presenta una adhesividad permanente, debe en todo momento presentar una combinación apropiada de propiedades adhesivas y cohesivas. Esto las diferencia por ejemplo de los adhesivos reactivos los cuales cuando están en un estado no reactivo, no poseen casi ninguna cohesión. Para que el producto tenga unas buenas propiedades, es preciso ajustar las masas adhesivas por contacto de forma que el equilibrio entre las propiedades adhesivas y las propiedades cohesivas esté óptimamente ponderado. Este equilibrio se alcanza típicamente cuando las cadenas de polímero que están contenidas en las formulaciones de las masas adhesivas por contacto, se transforman en redes de malla ancha. La naturaleza de la red tiene una influencia decisiva sobre las propiedades adhesivas y cohesivas de la masa adhesiva por contacto. Un material con una marcada reticulación muestra verdaderamente una buena cohesión aunque sin embargo la flexibilidad está reducida, de manera que el material se adecua sólo insuficientemente a la aspereza de la superficie del sustrato. Además, un material con una marcada reticulación puede disipar solamente en una pequeña medida la energía de deformación que aparece por efecto de una carga. Debido a ambos fenómenos se reduce la fuerza adhesiva. Por el contrario, un material muy poco reticulado, puede verdaderamente fluir bien sobre superficies ásperas y disipar la energía de deformación, de manera que los requisitos de la adhesión pueden ser cumplimentados, aunque sin embargo, el material resiste una carga de manera solamente insuficiente, a causa de la baja cohesión.

Una clase de reticulación que tiene una influencia sobre el equilibrio adhesión/cohesión, son los temporales embarullamientos de las cadenas de polímeros. Estos son suficientes solamente cuando para una suficiente cohesión de la masa adhesiva por contacto, la masa molar del polímero es suficientemente alta. Las masas adhesivas por contacto basadas en caucho natural pueden únicamente basarse sobre este principio de reticulación. Otras posibilidades, las cuales ajustan la reticulación de la masa adhesiva por contacto, son las reticulaciones químicas y por ello, irreversibles. Una reticulación química puede además alcanzarse mediante tratamiento químico con rayos, de las masas adhesivas por contacto. Además, es posible aprovechar los principios físicos de la reticulación. Ejemplos de dichas reticulaciones típicamente termorreversibles en las masas adhesivas por contacto, son los elastómeros termoplásticos como también algunos copolímeros de bloques o polímeros semicristalinos.

Junto a los principios de reticulación planteados pueden también emplearse sustancias de carga para aumentar la cohesión. A este respecto, una combinación de interacciones sustancia de carga/sustancia de carga, e interacciones sustancia de carga/polímero, conduce a menudo al deseado reforzamiento de la matriz polimérica. Un aumento de la cohesión en base a esto constituye otra clase de reticulación física.

Para las sustancias de carga que pueden citarse con respecto a un efecto reforzador de las masas adhesivas por contacto, deben citarse en particular los ácidos silícicos pirógenos. Entre otros, se emplean como agentes espesantes, los agentes gelificantes o agentes tixotrópicos en fluidos de la más distinta clase, en donde se aprovecha su influencia sobre las propiedades reológicas de los fluidos. A este respecto se describe el empleo de ácidos silícicos hidrófilos e hidrófobos. Ejemplos de empleo de ácidos silícicos pirógenos en el campo de las masas adhesivas por contacto, se describen en las patentes US 20060205835 de tesa AG, US 4.710.536 de 3M, y en EP 108 32 04 B1 de Dow Corning.

Como otros ejemplos de masas adhesivas de base acuosa se han descrito en las patentes US 20070267133 A1 de Lintec Corp. y en DE 10015981 A1 de tesa AG, el empleo de sustancias de carga orgánicas dispersadas en agua, para la mejora de las propiedades del producto. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la estabilidad de la masa adhesiva en dispersión no es influida por la adición de sustancias de carga, y tiene lugar la aglomeración o la floculación de las partículas de látex, por lo cual ya no es posible trabajar con dicha masa.

En todos estos casos, se obtiene como resultado un reforzamiento, mediante la influencia de las partículas sobre el módulo de elasticidad del compuesto de elastómeros. La interacción tiene lugar mediante acciones recíprocas físicas entre las partículas individuales por un lado y las partículas poliméricas por otro lado. A menudo estas acciones recíprocas no son suficientes sin embargo para resistir las pequeñas deformaciones mecánicas que puedan

aparecer como por ejemplo mediante la carga de una junta de masa adhesiva por cizallamiento o descamación. Este fenómeno no lineal es conocido como efecto Payne y se manifiesta como una pérdida del módulo de elasticidad por deformación. Una vista general para la descripción de este efecto y para diferentes explicaciones mecánicas la dan Heinrich y Klüppel [G. Heinrich, M. Klüppel, Adv. Polym, Sci. 2002, 160, 1-44].

5 Hasta aquí, han sido dados diferentes ejemplos de clases de reticulación, como pueden ser empleados en las masas adhesivas para la mejora de las propiedades del producto, en particular, la cohesión. Para cada una de estas clases de reticulación existe la pregunta, de en qué medida tienen una influencia sobre las propiedades de procesado y en este caso en particular, sobre el comportamiento al recubrimiento. A continuación se formulan unas consideraciones respecto a ello.

15 Junto a las propiedades del producto y con ello el equilibrio óptimo entre las propiedades adhesivas y las propiedades cohesivas de una masa adhesivas por contacto, es también de una importancia central, su procesabilidad. En general, la procesabilidad disminuye mediante la reticulación de una formulación. La mayor parte de las veces, la procesabilidad es incluso imposible. Por este motivo es ventajoso efectuar o iniciar la reticulación solamente durante o después del procesado, en particular durante o después del recubrimiento. Cuando el estado de la reticulación resulta sin embargo de la mera existencia de un componente en la formulación, como es el caso en las sustancias de carga más arriba citadas, entonces se perjudica precisamente el comportamiento al procesado. Los polímeros con una alta masa molecular cuentan también para componentes de la formulación, los cuales debido a su estado de embarullamiento presentan ventajosas propiedades del producto, pero en la procesabilidad - también debido a su estado de embarullamiento - pueden mostrar desventajas. En ambos casos, a saber, en el caso de embarullamientos y en el caso de sustancias de carga, actúan los principios físicos, que conducen a la reticulación del sistema de masa adhesiva por contacto y con ello a ventajosas propiedades del producto, y actúan negativamente sobre el comportamiento al procesado, en particular sobre la capacidad de recubrimiento.

25 Las mezclas clásicas, empleadas para solventar este dilema, residen en el empleo de disolventes como agentes auxiliares del proceso. Una creciente conciencia ambiental y el deseo de procedimientos de producción cada vez más eficientes, fundamentan sin embargo la tendencia a descubrir procesos exentos de disolventes (sistemas acuosos o de fusión en caliente). En comparación con los procedimientos de procesado que contienen disolvente, las masas de materias primas adhesivas por contacto a base de polímeros en el caso de los llamados procedimientos de hot-melt (procedimientos de fusión en caliente) presentan en su masa fundida debido a los embarullamientos y/o las partículas de carga, un estado de reticulación el cual está unido con viscosidades y elasticidades claramente altas. En el caso de dispersiones de polímeros, las sustancias de carga conducen más bien a una inestabilidad de la dispersión, aunque sin embargo los efectos antes descritos pueden aparecer en el secado y con ello también influir sobre la procesabilidad o respectivamente conducir a una pobre imagen del recubrimiento debido a la perjudicada movilidad de los polímeros, los cuales en el caso de la polimerización en emulsión presentan masas molares particularmente altas.

40 Contrariamente a los diferentes tipos de reticulación física, los métodos de reticulación química ofrecen la ventaja de que la formación del reticulado solamente puede ser iniciado mediante una apropiada conducción del proceso durante el procesado. Sin embargo, el empleo de reticuladores químicos está limitado por su reactividad durante la vida útil. Cuando el reticulado se forma de una manera evidente antes de que el material se haya recubierto, entonces la elasticidad ya aumentada conduce a un empeoramiento de las propiedades de procesado, y pueden dar como resultado una imagen de mala calidad del recubrimiento.

45 En el caso de masas adhesivas en dispersión se presenta la dificultad de que el reticulador químico no debe reaccionar con la fase continua, el agua, puesto que si reacciona ya no es capaz de reticular el polímero. Esto puede ser eludido por una parte, mediante el empleo de monómeros especiales y además determinados sistemas de reticulación adecuados, los cuales reaccionan muy selectivamente, como se describe en la patente US 6.417.267 B1 de Eastman Chemical Company. Otra posibilidad, como se describe en la patente JP 8053596 A de Soken Kagaku, es el empleo de moléculas con funcionalidades bloqueadas. Además se ha descrito en la patente WO 2006029407 A2 de Corium International Inc. el empleo de mezclas reactivas de polímeros con bajas temperaturas de transición vítrea, que reaccionan entre sí solamente al eliminar el agua y durante la fase de formación de la película. Sin embargo hay que suponer que tales sistemas presentan una vida útil limitada, puesto que el contacto de dos partículas de látex complementarias pueden conducir a una reacción y con ello la dispersión puede volverse inestable a causa de los aglomerados.

55 Una particular dificultad aparece también en los sistemas exentos de disolventes, puesto que en este caso son necesarias temperaturas elevadas para el procesado, lo cual simultáneamente conduce a una aceleración de la reacción química de reticulación. Un ejemplo de un sistema de este tipo está descrito en la patente US 20050129936 A1 de tesa AG. Los métodos químicos de reticulación por rayos aparecen en este sentido como ventajosos puesto que solamente después del recubrimiento se inicia selectivamente la formación de la red, como se propone por ejemplo en la patente EP 153 21 82 A1 de tesa AG y la patente EP 167 68 70 A1 de National Starch. Para obtener sin embargo una red con una estructura que más tarde sea suficiente para las exigencias del producto en vistas a la resistencia al cizallamiento, son otra vez necesarios polímeros con una masa mucho más alta, los cuales de

nuevo debido a su estado enmarañado pueden presentar desventajas en el comportamiento al procesado.

Es típico que la procesabilidad de un material empeore cuando aumenta su elasticidad. La formación de la red conduce a este respecto siempre a un aumento del módulo de almacenamiento y con ello a una mayor elasticidad. En consecuencia empeora la capacidad de fluir, que es necesaria para el procesado y para el recubrimiento, o incluso se pierde completamente. En el recubrimiento pueden aparecer inhomogeneidades en la imagen del recubrimiento hasta la rotura por fusión. Diferentes autores describen este fenómeno, en particular para toberas capilares y toberas de extrusión. La literatura para ello se encuentra en Pahl et al. [M. Pahl, W. Gleissle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere* ("Reología práctica de plásticos y elastómeros"), 4ª edición, 1995, Editorial VDI, Düsseldorf, página 191f] y Tanner [R. I. Tanner, *Engineering Rheology* ("Reología de ingeniería"), 2ª edición, 2000, imprenta de la Universidad de Oxford, Oxford, página 523f].

En consecuencia se han investigado sistemas, los cuales puedan recubrirse de preferencia a partir de una dispersión y/o estén exentos del disolvente, que por un lado tengan una combinación de buenas propiedades del producto - en particular con referencia a la cohesión - y por otro lado muestren mejores propiedades de procesado, en particular la capacidad de recubrimiento.

Un ejemplo particularmente ventajoso para sistemas, los cuales satisfacen por lo menos en parte esta combinación de requisitos, son los copolímeros de bloque, los cuales contienen segmentos, que a altas temperaturas se reblandecen (la llamada fase dura), y otros que, a la temperatura de empleo permanecen fundidos. La temperatura de reblandecimiento de la fase dura se ajusta típicamente mediante el empleo de monómeros especiales, de tal manera que a temperatura ambiente predominan buenas propiedades del producto, aunque sin embargo el material a las temperaturas convenientes técnicas del proceso puede emplearse fácilmente a partir de la masa fundida para recubrimiento. Puesto que estos materiales no presentan típicamente ninguna masa molar alta, su viscosidad de fusión y su elasticidad son, en cuanto la fase dura se reblandece, comparativamente pequeñas.

Sin embargo, en las masas adhesivas por contacto citadas, es desventajoso en base a los copolímeros en bloque, su resistencia al cizallamiento en caliente, la cual está limitada por el reblandecimiento de los dominios duros que aparecen a temperaturas más altas. Como otra desventaja deben citarse las complejas condiciones de obtención de los copolímeros en bloque. Para poder obtener los polímeros con la estructura en forma de bloques exigida en una suficiente calidad, son necesarios procedimientos de polimerización regulados o naturales, los cuales resultan caros. Además no siempre pueden efectuarse todas las combinaciones de monómeros de manera sencilla. Con ello la mezcla de copolímeros en bloque por un lado no se considera universalmente flexible para muchos sistemas poliméricos. Por otro lado existe la necesidad de masas adhesivas por contacto con una mejor resistencia al cizallamiento en caliente.

Otra mezcla semejante fue investigada por S. Kirsch et al., con el empleo de partículas de látex con una especial morfología [S. Kirsch, M. Kutschera, H.-Y. Choi, T. Frechen, *J. Appl. Pol. Sci.* 2006, 101, 1444-1455]. Como simiente se escogió un polímero con una baja temperatura de transición vítrea, la cual desde la formación de la película, determina significativamente las propiedades adhesivas. A continuación, se polimerizan en el paso siguiente las partículas de simiente, en donde este polímero por una parte tiene una alta temperatura de transición vítrea y mediante la formación de dominios cristalinos como en el caso de los copolímeros en bloque contribuyen a la cohesión y por otra parte debido a las incompatibilidades de las fases la semilla no se envuelve completamente como una concha sino que forma pequeños dominios. Se ha demostrado que no puede lograrse un aumento significativo de la cohesión justamente también a temperaturas más altas.

Substancias de carga funcionalizadas en la superficie, en particular, las clases de los pirógenos y los ácido silícicos precipitados, están también descritos en la patente US 2006/0035087 A1 de NanoProducts Corp., la patente US 2006/0204528 A1 de Byk-Chemie GmbH y la patente WO 2007/024838 de E.I. du Pont de Nemours and Co., para construir una red química. La reticulación tiene lugar mediante la formación de enlaces covalentes, en donde las reacciones de reticulación se inician térmicamente. Esto puede ser de nuevo problemático en la incorporación de las substancias de carga como también en el procesado de los compósitos, puesto que la reticulación debido a las altas temperaturas puede empezar ya en el proceso. En la patente DE 10 2005 022 782 A1 de tesa AG se describen partículas funcionalizadas que bajo la acción de la radiación electromagnética y/o radiaciones de partículas conducen a la reticulación de la masa adhesiva por contacto, aunque sin embargo existe además la necesidad de métodos de reticulación iniciables térmicamente para las masas adhesivas por contacto, que puedan emplearse en un procedimiento de hotmelt (procedimiento de fusión en caliente).

Las partículas orgánicas funcionalizadas son empleadas por el contrario en la química combinatoria y en bioquímica; a título de ejemplo pueden citarse aquí la patente US 6. 168. 913 y los puntos de la literatura y las patentes que en ella se citan, así como la patente US 6. 147.159 y la 6.114.493. En la patente DE 10148731 A1, se emplean partículas de látex funcionalizadas como substancias de carga reactiva para las masas adhesivas por contacto, las cuales bajo la formación de enlaces covalentes con la matriz del polímero contribuyen a la reticulación en masas adhesivas por contacto a base de disolventes. Estos sin embargo, a base de grupos reactivos, pueden no emplearse en masas adhesivas en dispersión y difícilmente en sistemas exentos de disolventes, puesto que o bien la

estabilidad de la dispersión se perjudica por la aglomeración o tiene lugar una gelificación de las masas durante el proceso de hotmelt.

El experto ha descubierto sorprendentemente que dichas partículas desarrolladas especialmente para la química combinatoria son magníficamente apropiadas para el reticulado térmico de masas adhesivas en dispersión y/o hotmelts de acrilato, cuando las funcionalidades que son necesarias para la formación del enlace covalente están bloqueadas o protegidas, así como las partículas debido a su pequeño tamaño presentan una superficie específica apropiada (relación entre la superficie y el volumen). Además se descubrió sorprendentemente que adicionalmente la temperatura de transición vítrea de las partículas orgánicas juega un gran papel, puesto que justamente junto a la reticulación térmica también la estructura de las partículas provoca un aumento de las propiedades cohesivas.

### Objetivo

Es por lo tanto un objetivo de la presente invención, poner a punto un concepto flexible, que comprende una combinación apropiada de material y procedimiento, de manera que puedan fabricarse masas adhesivas por contacto procesables de preferencia en dispersión y/o exentas de disolvente, con buenas propiedades de procesado, como por ejemplo una elevada vida útil de la reacción de reticulación, y buenas propiedades del producto.

Como se ha descubierto ahora, se puede solucionar esta combinación de requisitos consistentes en una buena procesabilidad y unas buenas propiedades de producto, empleando un procedimiento para la fabricación de masas adhesivas por contacto reticuladas, las cuales contienen una especial formulación de masa adhesiva por contacto y partículas orgánicas funcionalizadas (partículas de látex), con funcionalidades bloqueadas y/o desactivadas, de tal manera que las partículas durante o después del recubrimiento pueden unirse por acción de la energía particularmente térmica y/o por energía de irradiación, en particular de irradiación electromagnética o por rayos de partículas y/o por energía sónica, con por lo menos una clase de componentes poliméricos de la formulación de la masa adhesiva por contacto.

### Descripción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva por contacto reticulada, a las masas adhesivas por contacto reticuladas que se obtienen según un procedimiento de tal clase, así como al empleo de dicha clase de masas adhesivas por contacto. Además comprende la invención los productos intermedios de esta clase de procedimiento, en particular la composición de nuevas formulaciones para masas adhesivas por contacto. La combinación de las masas de la invención de nuevas formulaciones de masas adhesivas por contacto con el procedimientos de fabricación según la invención, es igualmente según la invención, y una parte central de esta solicitud (ver también figura 1). La figura 1 muestra el principio fundamental de cómo se lleva a cabo una formulación de masa adhesiva por contacto mediante una sustancia de carga modificada mediante un proceso que comprende en particular una composición, el recubrimiento de la masa sobre un soporte y la subsiguiente reticulación de la masa,

Objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva por contacto en dispersión o hotmelt, que comprende el producto de reticulación de por lo menos un polímero y por lo menos una clase de partículas funcionalizadas,

- en donde el polímero tiene centros reactivos
- en donde las partículas funcionalizadas tienen por lo menos una unidad básica polimérica, basándose esta unidad básica polimérica en monómeros que comprenden por lo menos una clase de monómeros, presentando dichos monómeros por lo menos una clase de grupos Z funcionales, los cuales en las condiciones en que se efectúa la obtención y procesado del polímero y/o de la masa adhesiva por contacto sin reticular, no entran en reacción con los centros reactivos del polímero, caracterizado porque el procedimiento comprende los siguientes pasos de procedimiento:
  - transformación por lo menos de una parte del grupo funcional Z de las partículas, mediante aportación de energía, en grupos funcionales X, que son capaces en condiciones apropiadas de procedimiento, de entrar en reacción con los centros reactivos del polímero,
  - formación del producto de reticulación, que comprende la reacción de los grupos funcionales X de las partículas con los centros reactivos del polímero en condiciones apropiadas de procedimiento.

En un procedimiento particularmente preferido, la energía aportada es energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica.

Una configuración ventajosa del procedimiento se caracteriza porque los centros reactivos son grupos funcionales Y.

La invención se refiere por consiguiente, a un procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva por contacto a base por lo menos de un polímero A, en el cual tiene lugar una reticulación de por lo menos el polímero A, en donde el polímero puede presentar grupos funcionales Y, en donde además el polímero está mezclado con una

clase de partículas B funcionalizadas (en adelante, llamadas también "partículas de sustancias de carga"). Las partículas tienen por lo menos una unidad básica polimérica con por lo menos una clase de grupos funcionales Z, los cuales son grupos X protegidos o bloqueados, que se transforman solamente por un estímulo externo (por ejemplo, temperatura, radiación actínica, ultrasonidos), mediante descomposición, disociación (hemolítica o hétérolítica), u otras reacciones químicas, en el grupo X (ver figura 2: desprotección o desbloqueo del grupo Z con formación del grupo X). La reticulación del polímero tiene lugar según la invención por lo menos en parte, mediante la reacción de los grupos funcionales X de las partículas y el polímero, en donde éstos pueden tener grupos funcionales Y. El grupo Z no contribuye en sí a la reticulación con el polímero A y por lo tanto debe ser transformado en el grupo X. La reticulación puede también tener lugar completamente en el sentido de la invención, mediante las partículas funcionalizadas.

Las reivindicaciones secundarias se refieren ventajosamente a variantes del procedimiento según la invención.

La invención se refiere además a una masa adhesiva por contacto basada en por lo menos un componente polimérico reticulado A, en donde la reticulación del componente polimérico A por lo menos en parte, actúa mediante la incorporación de partículas funcionalizadas B, en donde las partículas B presentan por lo menos una unidad básica polimérica, en donde el polímero tiene por lo menos una clase de un monómero con un grupo funcional X. bloqueado o protegido, el cual después de la activación es capaz de reaccionar con el componente polimérico A, en donde los grupos funcionales Y pueden estar presentes en el componente polimérico A.

Las partículas orgánicas funcionalizadas con una unidad básica polimérica, en particular de partículas como las descritas en el marco de este escrito, pueden emplearse como reactivos de reticulación de polímeros para la obtención de masas adhesivas por contacto.

Además, según la invención sirven los polímeros A todavía no reticulados, mezclados con las partículas funcionalizadas B. A este respecto pueden estar presentes otros componentes en la masa adhesiva por contacto que hay que reticular.

Las formulaciones de masas adhesivas por contacto según la invención contienen por lo menos una clase de polímero A, el cual puede contener por lo menos una clase de grupos del tipo Y, así como por lo menos una clase de partículas de carga B, las cuales en la superficie de la partícula contienen por lo menos una clase de grupos del tipo X, las cuales emergen mediante la activación de un grupo del tipo Z incapaz por sí mismo de reticulación. El grupo del tipo Z se escoge en el sentido de la invención de manera que por acción de la energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica produce el grupo del tipo X, el cual de nuevo, independientemente o en combinación con la desprotección o respectivamente con la transformación del grupo Z igualmente mediante la acción de energía térmica, radiación electromagnética, radiación de partículas, y/o energía sónica, se forma una unión entre el polímero y por lo menos un grupo funcional del tipo X y/o por lo menos un grupo del polímero del tipo Y y por lo menos un grupo funcional del tipo X, de manera que se genera un aducto del tipo B-X'-A (reacción con un centro reactivo) y/o B-X'-Y'-A (reacción con grupos funcionales Y) (ver figura 3). A este respecto, la denominación X' da a entender que la estructura de los grupos funcionales X después de transcurrida la reacción, puede haber cambiado. De igual manera, la denominación Y' da a entender que la estructura de los grupos funcionales Y después de transcurrida la reacción puede haber cambiado. También es de acuerdo con la invención, cuando los grupos funcionales X e Y no han cambiado su estructura, pero sin embargo han generado un enlace.

En la presente descripción deben comprenderse bajo los conceptos "radiación electromagnética" y "radiación de partículas" todas las formas de radiación compendiadas por V.D. McGinniss [V.D. McGinniss en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering ("Enciclopedia de ciencia e ingeniería de los polímeros"), H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges (Hrsg) 2ª edición 1986, Wiley, Nueva York, tomo 4, página 418 y siguientes. Otras radiaciones son ya conocidas por el experto, las cuales pueden igualmente emplearse según la invención. El empleo de energía sónica, en particular ultrasonidos, en reacciones químicas es cada vez más importante y encuentra más aplicación en la práctica [E.B. Flint, K.S. Suslick; Science 1991, 253, 1397 y siguientes]. El empleo de la energía térmica según la invención es, de preferencia, el más escogido.

Mediante el empleo según la invención de las nuevas clases de formulaciones aquí descritas en combinación con los procedimientos aquí descritos se obtienen ventajosamente las masas adhesivas por contacto reticuladas. Las partículas de sustancias de carga B funcionalizadas actúan como reticuladores multifuncionales [ver patente DE 10 2005 022 782 A]. Por su capacidad de unir varias cadenas de polímeros en un punto de reticulación, es posible, reducir la masa molar de los componentes poliméricos a reticular de la masa adhesiva por contacto (a partir de componentes poliméricos para la masa adhesiva por contacto, la cual -referida a los procedimientos habituales según el estado de la técnica - presentan una masa molar reducida). Se obtiene una mejora del comportamiento al procesado. Por el contrario, es también posible en el sentido de esta invención, mezclar masas adhesivas por contacto, que contienen polímeros reticulables de poca masa molar, con las partículas de sustancias de carga según la invención. Después de la acción de la energía térmica, la radiación electromagnética, la radiación de partículas y/o la energía sónica, se obtienen otras estructuras reticuladas como si las partículas de sustancias de carga según la invención no estuvieran presentes. Este nuevo estado de reticulación se caracteriza porque las propiedades del producto mejoradas con dicho nuevo estado, son correlativas en particular con una mayor cohesión

de la masa adhesiva por contacto,. Es típicamente característico para el nuevo estado de reticulación, que las propiedades adhesivas de las masas adhesivas por contacto según la invención están por lo menos al mismo nivel de una masa adhesiva por contacto reticulada, la cual no contiene ninguna partícula de substancia de carga según la invención, pero que ha sido procesada de igual manera y que presenta una proporción de gel equiparable.

5 Es ventajoso que las formulaciones de masas adhesivas por contacto según la invención que contienen por lo menos una clase de un polímero A según la invención y por lo menos una clase de una partícula de substancia de carga B, presentan en un estado sin procesar, es decir antes del procesado, buenas propiedades de procesado. Como propiedades de procesado hay que citar en el sentido de esta invención en particular la viscosidad de la  
10 formulación de las masas adhesivas por contacto así como su elasticidad. La viscosidad viene dada como la viscosidad cero  $\eta_0$  para diferentes temperaturas. Puede obtenerse de las curvas de viscosidad determinadas por viscosimetría capilar. La elasticidad viene dada en forma de la primera diferencia de tensión normal  $N_1$ , también a diferentes temperaturas. También los datos para la primera diferencia entre tensiones normales pueden obtenerse a partir de experimentos de viscosimetría capilar. Ambas magnitudes, la viscosidad y la primera diferencia entre  
15 tensiones normales, dependen en general de la velocidad de cizallamiento de las formulaciones de masas adhesivas por contacto. Según el proceso y las velocidades del cizallamiento aparecidas en el mismo, éstas pueden variar para una formulación de masa autoadhesiva por contacto dada. Es conveniente para la descripción de esta invención limitarse a una velocidad de cizallamiento, sin limitar con ello los procedimientos empleados según la invención a este respecto. Como tal velocidad de cizallamiento se ha escogido la velocidad de cizallamiento de 1000  $s^{-1}$  como valor ventajoso representativo. Para la procesabilidad y en particular la capacidad de recubrimiento es muy ventajoso cuando no se sobrepasa una determinada relación entre la elasticidad y la viscosidad a la velocidad de cizallamiento predeterminadas en el proceso. Cuando está relación es demasiado alta prevalece el carácter elástico del material a recubrir. Como consecuencia de ello puede aparecer la rotura de la fusión lo cual se manifiesta por unas retículas inhomogéneas [M. Pahl, W. Gleissle, H.-M. Laun, Praktische Rheologie der Kunststoffe und  
20 Elastomere ("Reología práctica de los plásticos y elastómeros", 4ª edición, 1995, Editorial VDI, Düsseldorf, página 191 y siguientes)].

En correspondencia a los conocimientos de la reología viscosimétrica capilar, la relación  $R = N_1/\tau$  entre la primera diferencia  $N_1$  entre tensiones normales y la tensión de empuje  $\tau$ , coincide con el comportamiento al procesado de una masa fundida de polímero [W. Gleissle, Rheol. Acta 1982, 21, 484-487 M. Pahl, W. Gleissle, H.-M. Laun, Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere ("Reología practica de los plásticos y elastómeros"), 4ª edición, 1995, Editorial VDI, Düsseldorf, pág 320 y siguientes]. La tensión de empuje  $\tau$  viene dada como producto de la viscosidad y la velocidad de cizallamiento. El numerador del cociente  $N_1/\tau$  describe por lo tanto las propiedades elásticas del material y el denominador, las propiedades viscosas. Este último tiene en cuenta además, la  
35 dependencia de la velocidad del proceso en forma de velocidad de cizallamiento. Por encima de un valor crítico de R aparecen anomalías de flujo. Cuando esto ocurre, es decir, que mediante las velocidades de cizallamiento las  $N_1$  que dominan durante el procesado, mediante un concepto material se reducen o por lo menos no se dejan crecer más mediante adicionales influencias de reticulación, entonces se espera que el material se pueda recubrir sin inhomogeneidades de la masa fundida. Esto puede por ejemplo lograrse de tal forma que una reticulación solamente se inicia después del recubrimiento, como por ejemplo es posible en un tratamiento químico por radiaciones. El material irradiado y con ello reticulado presenta una elevada elasticidad y con ello se une a una mayor primera diferencia entre tensiones normales, y pudiera no ser procesado en este estado con un buen cuadro de recubrimiento. La masa fundida no reticulada sin embargo es menos elástica, muestra una menor primera diferencia entre tensiones normales y puede emplearse satisfactoriamente como recubrimiento. Para las masas adhesivas por  
40 contacto con una buena cohesión son necesarios a menudo polímeros con altas masas molares. Estos pueden sin embargo, mediante interacciones moleculares como por ejemplo embarullamientos, presentar ya en el estado químico sin reticular, altas elasticidades, lo cual puede conducir a desventajas en el comportamiento al recubrimiento.

50 La nueva invención se basa en el concepto de que la cohesión de la masa adhesiva por contacto de las masas según la invención, tiene lugar en esencia mediante un estado de reticulación mejorado mediante enlaces químicos de los polímeros en la superficie de las substancias de carga. Por lo tanto no es forzosamente necesaria una alta masa molar de los polímeros y el comportamiento al recubrimiento en consecuencia ya no está en una medida tan marcadamente limitada mediante el embarullamientos de las cadenas. Las mismas partículas están presentes durante el procesamiento como fase dispersa en la formulación de las masas adhesivas por contacto. Dado que en este momento todavía los componentes poliméricos de la formulación no están enlazados químicamente, soportan en este momento sólo incompletamente la elasticidad de la formulación. Solamente en la iniciación de la reacción de reticulación durante y/o después del recubrimiento se genera la deseada cohesión. Los requisitos para las formulaciones de las masas adhesivas por contacto según la invención dan a entender que la formulación en un estado no reticulado mediante una buena procesabilidad, por ejemplo mediante una pequeña primera diferencia entre tensiones normales, y en particular la relación R, así como en un estado reticulado una buena cohesión, debe caracterizarse por ejemplo por el tiempo de reposo de cizallamiento o por la proporción de gel de un probeta de la banda autoadhesiva. El nuevo concepto según la invención abarca igualmente el empleo y recubrimiento de formulaciones de masas adhesivas por contacto en solución, en las cuales los problemas anteriormente descritos

son más bien insignificantes. El estado actual de la técnica presenta sin embargo todavía un potencial de mejora con respecto a la reacción de reticulación entre partículas y polímeros. La presente invención propone para ello nuevas soluciones.

5 Las masas adhesivas por contacto ventajosas según la invención, las cuales se obtienen mediante los procesos de recubrimiento y de reticulación según la invención, presentan en comparación con una formulación que fue igualmente recubierta y reticulada, pero que sin embargo no contiene ninguna partícula de substancia de carga según la invención, una proporción de gel equiparable (método de medición A), típicamente alrededor por lo menos del 50%, de preferencia alrededor de por lo menos el 100%, con un tiempo de espera de cizallamiento aumentado  
10 según el método C de medición. La adhesión, dada mediante la fuerza de adhesión según el método de medición B, para el sistema de masas adhesivas por contacto según la invención está típicamente por lo menos al mismo nivel de la adhesión del sistema de referencia antes citado, o es de preferencia incluso alrededor de por lo menos el 25% mayor. La viscosidad de las masas adhesivas por contacto a la misma temperatura, no es más alta o bien es solamente un poco más alta, hasta de preferencia un máximo del 25% más alta que la de una formulación que no  
15 contiene ninguna partícula de substancia de carga según la invención, y también está sin reticular.

### **Composición según la invención de formulaciones de masas adhesivas por contacto**

Las formulaciones de masas de adhesivos por contacto según la invención contienen por lo menos una clase de polímeros A y por lo menos una clase de partículas de substancias de carga B, en donde se encuentra por lo menos una clase de polímeros A, que pueden unirse con grupos X, los cuales se encuentran sobre la superficie de por lo menos una clase de partículas de substancias de carga B, mediante la acción de energía térmica, radiación electromagnética, radiaciones de partículas y/o energía sónica durante y/o después del recubrimiento. El polímero puede llevar grupos del tipo Y, los cuales permiten la reacción con los grupos funcionales X. El grupo X unido a la superficie de por lo menos una clase de substancias de carga B sobresale de un grupo Z unido igualmente a la superficie de las mismas partículas del grupo Z unidas mediante la activación térmica o mediante radiación electromagnética, radiación de partículas y/o energía sónica - de aquí en adelante llamada solamente activación -, en donde el grupo del tipo Z por sí mismo no es apropiado para las reacciones de reticulación. Las masas adhesivas por contacto según la invención pueden opcionalmente contener otros componentes exceptuando los polímeros A y las partículas de substancias de carga B. En esta sección deben incluirse los polímeros A, las substancias de carga B según la invención y otros componentes a emplear opcionalmente en las formulaciones de las masas adhesivas por contacto según la invención, así como describirse la clase de los grupos X, Y y Z .  
20  
25  
30

Las masas adhesivas por contacto según la invención contienen de preferencia hasta un 50% en peso por lo menos de una clase de partículas de carga B, de preferencia hasta un 20% en peso, con mayor preferencia hasta un 10% en peso. En cuanto a la cantidad de partículas de polímeros añadidos se puede ajustar el deseado grado de reticulación y con ello la dureza y la pegajosidad de la masa adhesiva por contacto reticulada resultante.  
35

#### *Polímeros A*

Por lo menos una clase de polímeros A, es preferida según la invención, cuando presenta una masa molar no mayor de 10.000.000 g/mol, de preferencia no mayor de 500.000 g/mol. Además, por lo menos una clase de polímeros A presenta de preferencia una temperatura de reblandecimiento inferior a 100 °C, con particular preferencia inferior a 20 °C. Por lo menos una clase de polímeros A puede ser de estructura lineal, ramificada, en forma de estrella o injertada, para dar solamente algunos ejemplos, y pueden ser contruidos como homopolímeros o copolímeros. La denominación "copolímero" comprende en el sentido de esta invención no solamente aquellos copolímeros en los cuales los comonomeros empleados en la polimerización están formados estadísticamente puros, sino también aquellos en los cuales existen gradientes en la composición de comonomeros y/o enriquecimientos locales de clases de comonomeros aislados así como bloques completos de un monómero en las cadenas de polímeros.  
40  
45

Como masa molar debe entenderse en este contexto la media de peso de la distribución de masas molares, como por ejemplo se determina mediante investigaciones de cromatografía de permeación en gel. Bajo la denominación temperatura de reblandecimiento se entiende en este contexto la temperatura de transición vítrea para los sistemas amorfos y la temperatura de fusión para los sistemas semicristalinos, las cuales por ejemplo pueden ser determinadas por calorimetría dinámica diferencial (DSC). Cuando se dan valores numéricos para las temperaturas de reblandecimiento, éstas se refieren en los sistemas amorfos a la temperatura en el punto medio del paso a vidrio y en los sistemas semicristalinos a la temperatura del efecto térmico máximo durante la transición de fases.  
50  
55

Es posible también en el sentido de esta invención, que en el caso de por lo menos una clase de polímero A se trate de un copolímero en bloques. Son ventajosos en particular aquellos copolímeros en bloques en los cuales, de preferencia, cada uno de los bloques presentes (independientemente entre sí) tiene una masa molar inferior a 1.000.000 g/mol, de preferencia inferior a 250.000 g/mol, es de una estructura lineal, ramificada, en forma de estrella o una estructura de injerto, y/o está configurado como homopolímero o copolímero estadístico. Además, es ventajoso que por lo menos una clase de bloques tenga una temperatura de reblandecimiento inferior a los 100 °C, de preferencia inferior a los 20 °C. Las clases de bloques individuales que se encuentran en el copolímero de  
60



bloques pueden diferenciarse con respecto a la composición de comonómeros y opcionalmente respecto a su masa molar y/o la temperatura de reblandecimiento y/o la estructura (por ejemplo de clase lineal o ramificada). Los diferentes brazos del polímero en los sistemas en forma de estrella y de injerto puede ser de diferente naturaleza química, a saber, pueden constar de diferentes monómeros y/o tener diferente composición de comonómeros.

- 5 Los polímeros de la clase A son además preferidos según la invención cuando se encuentran sin grupos reactivos o con por lo menos una clase de grupos Y contenidos en el polímero, con grupos del tipo X los cuales se encuentran sobre la superficie de por lo menos una clase de partículas de carga B, y bajo la acción de energía térmica, radiación electromagnética, de rayos de partículas y/o energía sónica durante o después de un recubrimiento de una unión, se puede formar un compuesto. Los grupos X se forman mediante la activación mediante energía térmica, y radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica, a partir de los grupos Z, los cuales, de nuevo sin activación y transformación en los grupos funcionales X, no pueden emprender ninguna reacción de reticulación y con ello hacen posible controlar el proceso y regularlo. Los grupos de por lo menos una clase Y pueden estar presentes de muchas diferentes maneras en por lo menos una clase de polímero A. Por lo menos una clase de polímeros A pueden estar configurados por ejemplo como homopolímeros de monómeros, los cuales contienen por lo menos una clase de grupos Y. Además, por lo menos una clase de polímeros A puede estar configurada también como copolímero estadístico, el cual contiene por lo menos una clase de monómeros los cuales contienen por lo menos una clase de grupos Y, y opcionalmente contiene una o varias clases de monómeros, que no contienen ninguno de esta clase de grupos. Es además posible que por lo menos una clase de polímeros A contenga por lo menos una clase de grupos Y solamente en puntos individuales a lo largo de la estructura del polímero. Ejemplos para dichas versiones contienen grupos que se encuentran en los extremos de las cadenas, en la zona del centro de la cadena o en los centros de los bloques, en la zona de los puntos de ramificación o en la zona de los puntos de unión de los bloques. Los polímeros de por lo menos una clase A son particularmente preferidos según la invención, cuando la molécula de polímero del centro contiene por lo menos dos de dichos grupos. Además es posible que se incorporen por lo menos dos grupos Y mediante una reacción de injerto en por lo menos un polímero A. Es igualmente posible según la invención incorporar por lo menos dos grupos Y en por lo menos una clase de polímeros A, efectuando una reacción análoga a un polímero. Son también posibles además, cualesquiera combinaciones que se deseen de las citadas clases de funcionalizaciones según la invención.

- Como ejemplos de polímeros A, pero sin pretender crear una limitación, deben citarse como ventajosos en el sentido de esta invención, los siguientes homopolímeros y copolímeros estadísticos: poliéteres, como por ejemplo el polietilenglicol, el polipropilenglicol o el politetrahidrofurano, los polidienos como por ejemplo el polibutadieno o el poliisopreno, los polidienos hidratados como por ejemplo el polietilenbutileno o el polietilenpropileno, los cauchos, como por ejemplo el caucho natural, el caucho nitrilo o el caucho cloropreno, el caucho con butadieno, el caucho con isopreno, el poliisobutileno, las poliolefinas como por ejemplo los etilenhomopolímeros o etilencopolímeros, los propilenhomopolímeros o los propilencopolímeros, las poliolefinas catalizadas por metaloceno, los polisiloxanos, los polialquilviniléteres, los polímeros sin funcionalizar de ésteres  $\alpha,\beta$ - sin saturar, los copolímeros a base de ésteres  $\alpha,\beta$ - sin saturar, los copolímeros a base de alquilviniléteres así como copolímeros de acetato de etilenvinilo, los cauchos EPDM y los cauchos estireno-butadieno. Otros copolímeros estadísticos ventajosos para emplear se obtienen mediante copolimerización del isopreno y/o del butadieno, tienen la inserción de los monómeros en la cadena polimérica en 1,4-, 1,2- y/o 3,4- ó respectivamente 1,4- y/o 1,2-, y pueden estar hidratados total o parcialmente.

- Con particular ventaja, en el sentido de esta invención, pueden emplearse los copolímeros estadísticos a base de ésteres  $\alpha,\beta$ - no saturados sin funcionalizar. Cuando se emplean éstos para por lo menos una clase de polímeros A con carácter de copolímeros, entonces pueden emplearse como monómeros en su fabricación ventajosamente en principio, todos los compuestos que son familiares al experto, que sean apropiados para la síntesis de polímeros. De preferencia se emplean los ésteres alquílicos  $\alpha,\beta$ - no saturados, de estructura general



- 50 en donde representan  $\text{R}^1 = \text{H}$  ó  $\text{CH}_3$ , y  $\text{R}^2 = \text{H}$ , ó radicales alquílicos saturados o no saturados, lineales, ramificados o en forma de anillo, con 1 hasta 30, en particular con 4 hasta 18 átomos de carbono.

- Monómeros que se emplean con mucha preferencia en el sentido de la estructura general I para polímeros A con carácter de copolímeros, comprenden los ésteres del ácido acrílico y metacrílico con grupos aralquilo que constan de 4 hasta 18 átomos de carbono. Ejemplos específicos de los correspondientes compuestos son, sin pretender limitarlos a la siguiente enumeración, el acrilato de n-butilo, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de n-pentilo, el metacrilato de n-pentilo, el acrilato de n-hexilo, el metacrilato de n-hexilo, el acrilato de n-heptilo, el metacrilato de n-heptilo, el acrilato de n-octilo, el metacrilato de n-octilo, el acrilato de n-nonilo, el metacrilato de n-nonilo, el acrilato de n-decilo, el metacrilato de n-decilo, el acrilato de dodecilo el metacrilato de dodecilo, el acrilato de hexadecilo, el metacrilato de hexadecilo, el acrilato de octadecilo, el metacrilato de octadecilo, cuyos isómeros ramificados como por ejemplo el acrilato de sec-butilo, el metacrilato de sec-butilo, el acrilato de *terc*-butilo, el metacrilato de *terc*-butilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, y el *iso*-octilacrilato así como monómeros cíclicos como por

ejemplo el acrilato de ciclohexilo, el metacrilato de ciclohexilo, el acrilato de norbornilo, el metacrilato de norbornilo, el acrilato de isobornilo y el metacrilato de isobornilo.

Pueden emplearse igualmente como monómeros para los polímeros A con carácter de copolímero, los ésteres del ácido acrílico, los ésteres del ácido metacrílico, los cuales contienen radicales aromáticos como por ejemplo el acrilato de fenilo, el acrilato de bencilo, el acrilato de benzoína, el acrilato de benzofenona, el metacrilato de fenilo, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de benzoína o el metacrilato de benzofenona.

Además pueden emplearse los acrilatos y metacrilatos etoxilados y propoxilados según la invención. En dichos sistemas la cadena lateral de acrilato o metacrilato se compone formalmente de un oligómero o de un polímero del óxido de etileno o del óxido de propileno.

Además pueden emplearse opcionalmente monómeros de vinilo de los siguientes grupos: ésteres de vinilo, éteres de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, así como compuestos de vinilo que contienen ciclos y heterociclos aromáticos en posición  $\alpha$ . Como monómeros de vinilo opcionalmente empleables pueden elegirse según la invención por ejemplo los siguientes monómeros: el acetato de vinilo, la vinilformamida, la vinilpiridina, el etilviniléter, el 2-etilexilviniléter, el butilviniléter, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo, el estireno ó el  $\alpha$ -metilestireno.

En una forma preferida de interpretación, la invención contiene por lo menos una clase de polímeros A, por lo menos sus dos grupos Y, en forma por lo menos de un comonómero especial, el cual durante la polimerización del polímero ha sido estadísticamente copolimerizado. A este respecto, la fracción molar de por lo menos un comonómero especial respecto a la composición de la mezcla total de monómeros en la obtención del polímero completo, es de hasta un 50% en peso, de preferencia hasta un 20% en peso, y con mucha preferencia hasta un 5% en peso. El carácter especial de por lo menos este comonómero se muestra en que lleva por lo menos un grupo Y, el cual, por lo menos tiene un grupo X que sobresale de un grupo de protección Z, el cual se encuentra en la superficie de por lo menos una clase de partículas de carga B, el cual bajo la acción de la energía térmica, radiación electromagnética, de una radiación de partículas y/o de la energía sónica durante o después de un recubrimiento de un compuesto, puede formar una unión. Por ejemplo los grupos X, Y y Z están descritos en el capítulo de "combinaciones de los grupos X e Y". Es particularmente preferido emplear los monómeros a base de ésteres  $\alpha,\beta$ - no saturados, los cuales contienen estos grupos. Es también posible que los grupos Y mediante una reacción análoga de los polímeros se unan con el polímero A en la posición a la cual estos comonómeros especiales están incorporados. Es además posible que estos comonómeros especiales sean derivatizados antes de la polimerización con grupos Y, es decir que los comonómeros con una funcionalización no sean modificados necesariamente según la invención, antes de la polimerización y con ello se modifica la obtención de una clase de polímeros del tipo A con una unidad estructural química, mediante por lo menos un grupo Y según la invención, es introducido en el comonómero y después de esta reacción de modificación y la subsiguiente polimerización es capaz de la formación de un enlace de manera según la invención, con por lo menos un grupo X.

Como ejemplo de comonómeros que llevan grupos funcionales, pueden citarse - sin pretender limitarlos - el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo, el acrilato de tetrahidrofurfurilo, el metacrilato de tetrahidrofurfurilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 3-hidroxipropilo, el metacrilato de 3-hidroxipropilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el metacrilato de 4-hidroxibutilo, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, la benzofenona acrilada, la benzofenona metacrilada, el ácido crotonico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el anhídrido itacónico, el acrilato de 2-dimetilaminoetilo, el metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, el acrilato de 3-dimetilaminopropilo, el metacrilato de 3-dimetilaminopropilo, la *N*-terc-butilacrilamida, la *N*-terc-butilmetacrilamida, la *N*-iso-propilacrilamida, la *N*-iso-propilmetacrilamida, la acrilamida, la metacrilamida, la *N*-metilolacrilamida, la *N*-metilolmetacrilamida, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el alcohol vinílico, el 2-hidroxi metiléter, el 3-hidroxipropilviniléter, el 4-hidroxibutilviniléter y el alilglicidiléter.

Cuando por lo menos una clase de polímeros A representa un copolímero en bloques, entonces están presentes en el caso más sencillo, copolímeros de dos bloques de la forma PA-PA' que consisten en un bloque PA y un bloque PA', los cuales se diferencian con respecto a los monómeros de partida escogidos opcionalmente, en su temperatura de reblandecimiento y/o la masa molar y/o la estructura (por ejemplo del tipo lineal o ramificada) pueden ser diferentes. Otras versiones de polímeros A con carácter de copolímeros en bloques son, sin pretender limitarse a los mismos, copolímeros de tres bloques del tipo PA-PA'-PA'', copolímeros en bloques del tipo PA-PA'- PA''-PA''' , así como copolímeros en bloques superiores, cuyas estructuras continúan esta serie. Los copolímeros de tres bloques y copolímeros en bloques superiores son entonces según la invención en el sentido de los polímeros A con carácter de copolímeros en bloques, cuando todos se diferencian directamente entre sí, en relación a los monómeros de partida escogidos así como opcionalmente en su masa molecular y/o temperatura de reblandecimiento y/o estructura (por ejemplo del tipo lineal o ramificado). Además los copolímeros de tres bloques y los copolímeros en bloques superiores son según la invención en el sentido de los polímeros A, cuando varios de los bloques no unidos directamente entre sí en relación a los monómeros de partida escogidos así como opcionalmente en su masa molar y/o temperatura de reblandecimiento y/o estructura (por ejemplo del tipo lineal o ramificado) no se diferencian entre sí. Una interpretación preferida de un polímero A con carácter de copolímero en bloque es un copolímero de tres bloques del tipo PA-PA'-PA'' en donde PA y PA'' con respecto a los monómeros de partida escogidos, masa molar,

temperatura de reblandecimiento y estructura son iguales. Las uniones de bloques en los polímeros A con carácter de copolímeros en bloques pueden estar presentes en una forma lineal, pero también en una versión en forma de estrella, o como variantes de copolímeros de injerto. Cada bloque individual puede estar formado como un bloque de homopolímeros o un bloque de copolímeros. Con ello sirven para los bloques las definiciones como se mencionan en el párrafo "homopolímeros" y "copolímeros estadísticos".

Cuando como polímero A se emplea un copolímero en bloques, entonces contiene de preferencia por lo menos unas funcionalizaciones de la clase de bloques del tipo Y. Particularmente preferidos son los copolímeros de dos bloques, los cuales contienen funcionalizaciones del tipo Y en solamente una clase de bloques, copolímeros de tres bloques simétricos que solamente contienen funcionalizaciones del tipo Y en los dos bloques de los extremos, y copolímeros de tres bloques que solamente contienen funcionalidades del tipo Y en el bloque central.

#### *Partículas orgánicas de sustancias de carga B*

Como por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga, se emplean en el sentido de esta invención de preferencia aquellas partículas de sustancias de carga, de las cuales las unidades de base sin modificaciones en la superficie, presentan temperaturas de reblandecimiento mayores de 20 °C, de preferencia mayores de 100 °C. Estos sistemas son además aquellos sistemas cuya temperatura de reblandecimiento (referida a las unidades de base no modificadas) es superior a la temperatura de descomposición, y según la invención cuando la temperatura de descomposición es superior a 200 °C.

Los materiales sobre los que se basa la unidad de base de por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B, pueden ser de naturaleza orgánica o bien un material híbrido inorgánico/orgánico y presentan un carácter amorfo, parcialmente cristalino o cristalino.

Las partículas de sustancias de carga pueden tener de preferencia una estructura en forma esférica, en forma de barras, o en forma de placas. Otra versión según la invención son las partículas de sustancias de carga con especiales morfologías, como por ejemplo esferas vacías, estructura celular, estructura de frambuesa, de champiñón, o de confeti [P.A. Lovell, M.S. El-Aasser, "Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers" ("Polimerización en emulsión y polímeros de emulsión"), 1997, John Wiley & Sons, Chichester]. Partículas separadas, a menudo llamadas también partículas primarias, son a este respecto igualmente según la invención, como agregados formados de varias partículas primarias. Estos sistemas muestran a menudo una superestructura fractal. Cuando las partículas están formadas de pequeños cristales, entonces la forma de las partículas primarias depende de la clase de estructura cristalina. Sistemas en forma de plaquitas pueden estar presentes también en forma de una pila de capas.

En una versión preferida de esta invención, está presente en la masa adhesiva por contacto, por lo menos una clase de sustancias de carga funcionalizada, esencialmente en forma de partículas singulares de forma esférica. El diámetro de las partículas presenta entonces valores inferiores a los 2 µm, de preferencia inferiores a los 250 nm, con mayor preferencia menores de 100 nm, puesto que en este caso la superficie específica es particularmente grande y la probabilidad de que una funcionalidad contribuya a la reticulación, es mayor. En otra interpretación ventajosa de esta invención está presente por lo menos una clase de carga funcionalizada en la masa adhesiva por contacto esencialmente en forma de partículas en forma de plaquitas singulares. El grueso de capa de estas plaquitas tiene entonces valores de preferencia inferiores a 10 nm y un máximo diámetro de preferencia inferior a 1000 nm. En otra interpretación ventajosa de esta invención está presente por lo menos una clase de partículas de carga en la masa adhesiva por contacto esencialmente en forma de partículas en forma de barritas singulares. En este caso estas barritas presentan un diámetro inferior a 100 nm y una longitud inferior a 15 µm. Las barritas pueden estar presentes también dobladas y/o ser flexibles. Además es posible ventajosamente en el sentido de esta invención, que por lo menos una clase de sustancias de carga esté presente en la masa adhesiva por contacto en forma de agregados de partículas primarias. Estos agregados presentan un radio de giro (análogamente al conocido término "Gyrationradius" de los polímeros), inferior a los 1000 nm, de preferencia inferior a los 250 nm. De preferencia se emplean particularmente aquellas partículas de sustancias de carga en el sentido de esta invención, cuya estiramiento espacial es por lo menos en una dirección, inferior a los 250 nm, de preferencia, inferior a los 100 nm, con mayor preferencia inferior a los 50 nm. Además es posible en el sentido de esta invención emplear combinaciones de las anteriormente citadas clases de sustancias de carga, en donde hay que tener siempre en cuenta que el tamaño de las partículas de sustancias de carga no pueden sobrepasar el grueso de capa de la masa adhesiva por contacto, por lo menos en una dimensión.

En una versión particularmente ventajosa de esta invención, las partículas o agregados de partículas anteriormente descritos, están presentes como una dispersión estable, con lo cual el procesado se simplifica significativamente. El medio de dispersión puede ser - sin pretender limitarlo -, agua, disolventes orgánicos como por ejemplo el etanol, el isopropanol, la acetona, la metilacetona, la metilisobutilcetona, el tolueno, el xilol, o sistemas reactivos como los monómeros anteriormente descritos para la obtención de las masas adhesivas por contacto o un aglutinante polímero.

Clases de compuestos ventajosos típicos según la invención, de los cuales la unidad de base consta por lo menos de una clase de partículas de sustancias de carga B, son polímeros, los cuales se obtienen mediante emulsión, miniemulsión, microemulsión, emulsión inversa, dispersión, suspensión, polimerización por precipitación u otras técnicas de polimerización habituales para el experto para la obtención de partículas orgánicas. Igualmente inventivos son los dendrímeros de la primera generación o superiores, cuya ventaja reside en que son monodispersos y en cada generación se adapta a la forma de una esfera. Los polímeros pueden constar de todos los monómeros conocidos por el experto, los cuales pueden polimerizarse, radicalmente (por ejemplo el metacrilato de metilo), aniónicamente (por ejemplo: el estireno), catiónicamente (por ejemplo, el éter vinílico o mediante metaloceno o catalizadores Ziegler-Natta) o respectivamente son capaces de poliadiciones (por ejemplo éter de epíclorhidrina del bisfenol A), policondensación (por ejemplo ácido adípico) o polimerizaciones metátesis de abertura de anillo (ROMP, por ejemplo norborneno), los cuales deben escogerse de tal forma que la temperatura de transición vítrea de las partículas orgánicas de polímero sea de preferencia mayor que la de la masa adhesiva y particularmente de preferencia mayor que la temperatura de secado y de procesado. Además, para reticular las partículas deben emplearse según la invención monómeros plurifuncionales y de esta forma garantizar que la forma de las partículas está también garantizada a las temperaturas de procesado, los cuales están por encima de la temperatura de reblandecimiento del polímero de las partículas. La composición de monómeros de las partículas de polímeros consta del 60 al 100% en peso de un monómero básico sin refuncionalizar y de 0 a 40% en peso de un monómero funcional para la reticulación así como de 0 al 40% en peso de un monómero que puede contribuir a la reticulación de las partículas.

Las partículas pueden presentar debido a los procesos de polimerización anteriormente citados, reactivos de modificación de la superficie (emulsionantes, estabilizadores), cuya función consiste ante todo en crear una compatibilidad de la superficie de las partículas con la matriz, en la cual las mismas deben ser dispersadas. Como otro objetivo se emplean reactivos para la modificación de las superficies, para impedir que se depositen partículas desde las partículas más pequeñas hasta los grandes objetos. Para esto, pueden emplearse por ejemplo compuestos iónicos (por ejemplo dodecilsulfato de sodio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio), anfóteros (por ejemplo la lecitina) o copolímeros de bloque (por ejemplo PEO-b-PPO-b-PEO) como reactivos para la modificación de superficies. En caso de una polimerización radical para la obtención de las partículas de sustancias de carga orgánicas, es particularmente ventajoso el empleo por lo menos de un monómero de vinilo de superficie activa no homopolimerizable, puesto que el empleo de cantidades demasiado grandes conduce a emulsionantes que migran libremente en masas adhesivas en dispersión, hacia una disminuida estabilidad a la intemperie (humedad), y el emulsionante de superficie tensioactivo puede enriquecerse en la superficie del sustrato, por lo que también las fuerzas adhesivas son influidas negativamente. Un monómero tensioactivo homopolimerizable es necesario, para evitar la formación de especies de emulsionantes polímeros separados mediante la homopolimerización. De esta manera el estabilizante viene a ser una parte del polímero y con ello de la partícula de sustancia de carga. Los emulsionantes que no son homopolimerizables con grupos propenilfenilo o grupos alilo son preferidos, entre los cuales pueden citarse como ejemplos los sulfatos y sulfonatos aniónicos Mazon<sup>®</sup> SAM 181, 183, 184, 211 de PPG INDUSTRIES y los emulsionantes no iónicos Mazon<sup>®</sup> SAM 185-187. Además pueden emplearse los macro monómeros los cuales pueden adquirirse de la firma DAIICHI KOGYO SEIYAKU bajo los nombres de Niogen RN, Aquaron y Hitenol, los cuales tienen como base el polioxitileno propilfeniléter.

Por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B está presente, con particular preferencia, funcionalizadas. Funcionalidades ventajosas según la invención son los derivados de la benzofenona, la acetofenona, la benzoína, el bencilo, la tioxantona, las hidracinas, las aminas, los fenoles, los cloruros de tosilo, los isocianatos, los carbamatos, los derivados de la urea, los aldehidos, los carbonatos, las fosfinas, las carbodiimidias, las N-metil morfolinias, los ésteres de la N-hidroxisuccinimida, los cuales contienen grupos imidazol, oxazolidina, oxazolidina o ácido sulfónico, sin pretender limitarlos mediante esta enumeración. Muy ventajosamente en el sentido según la invención se emplea por lo menos una clase de funcionalidad, la cual ofrece la posibilidad mediante por lo menos un grupo X el cual está incorporado por lo menos en una clase de reactivo de modificación de la superficie, de formar una unión con el polímero A y/o por lo menos un grupo Y, el cual está contenido por lo menos en una clase de polímeros A, bajo la acción de la energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica durante o después de un recubrimiento. El grupo X está presente en primer lugar en una forma bloqueada o desactivada como un grupo del tipo Z, el cual por sí mismo no está capacitado para una reacción de reticulación con por lo menos una clase de polímero A, y/o para un grupo Y contenido en el polímero A, y solamente se transforma en el grupo X mediante una activación externa por desintegración u otras reacciones químicas. En el caso de influencias externas para la activación de esta transformación puede tratarse igualmente de energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica. Es ventajosa a este respecto la activación térmica, en donde una forma particularmente ventajosa del grupo Z, tiene la temperatura de activación superior o igual a la temperatura de procesado, de forma que la reticulación solamente se inicia después del recubrimiento. En la patente US 5.510.443 se describen algunas variantes para el bloqueo de isocianatos. Con el nombre de isocianatos bloqueados se entienden grupos funcionales que forman grupos isocianato bajo la influencia de la temperatura y con ello inician una reacción. Otros grupos Z conocidos por el experto, bloqueados o respectivamente protegidos, pueden emplearse igualmente según la invención [véase: T. W. Green, P.G.M. Wuts; "Protective Groups in Organic Synthesis" ("Grupos de protección en síntesis orgánica"), 3ª edición John Wiley & Sons, Inc.; Nueva York, 1999]. Una partícula de sustancia de carga lleva en su superficie de preferencia por lo menos 10 grupos de por lo menos una clase Z, con más preferencia por lo menos 50. Como ejemplos de versiones preferidas de partículas de

substancias orgánicas de carga, pueden citarse los sistemas Epocros de la firma NIPPON SHOKUBAI, la serie APR de la firma ADVANCED POLYMER, INC. y las resinas de la firma ARGONAUT TECHNOLOGIES.

5 Otra versión ventajosa de las partículas de substancias de carga orgánicas consiste en una estructura núcleo-caparazón, frambuesa o celular, en donde solamente la estructura de caparazón o respectivamente el último paso polimerizado contiene los monómeros funcionales, mediante lo cual el número de funcionalidades sobre la superficie aumenta y la cantidad necesaria para alcanzar la propia concentración de la superficie de la mayoría de monómeros funcionales caros, puede disminuir.

10 En una versión ventajosa del procedimiento según la invención, las partículas funcionalizadas presentan además grupos funcionales  $X_a$ , en donde los grupos  $X_a$  están en disposición de emprender una reacción, bajo condiciones de procedimiento adecuadas, con los centros reactivos, en particular los grupos funcionales Y del polímero, y en donde en el procedimiento ya antes de la transformación de los grupos Z en los grupos X, tiene lugar un paso de reticulación, el cual comprende la reacción de los grupos funcionales  $X_a$  con los centros reactivos, en particular con los grupos funcionales Y del polímero.

15 Otra ejecución ventajosa según la invención, de la clase de substancia de carga B modificada en la superficie tiene lugar mediante una combinación de los reactivos de modificación de la superficie, en donde incluye una clase por lo menos de un grupo funcional Z, el cual después de la activación mediante energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica se descompone en el grupo X, ó se transforma químicamente, y la otra clase contiene por lo menos una clase  $X_a$  la cual se diferencia químicamente de los grupos funcionales del tipo X, así como también contribuye mediante otro mecanismo de reacción a la reticulación con el polímero de la clase A. La reacción de reticulación puede iniciarse mediante energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica, en donde los grupos funcionales X y  $X_a$  no se activan mediante los mismos estímulos externos, por lo cual se da la posibilidad para la formulación de una masa adhesiva por contacto con un sistema dual de curado. Así por ejemplo es posible con dos clases de grupos X y  $X_a$  con diferentes reactividades y/o mecanismos de activación, reticular en primer lugar oligómeros o polímeros, de manera que se logre una especial zona de viscosidad la cual facilite el procesamiento y después del recubrimiento, iniciar una reacción de postendurecido.

30 *Otros componentes*

Es además opcional, según la invención, emplear polímeros C que contengan por lo menos un grupo del tipo Z, y/o polímeros C, que contengan por lo menos un grupo Z y por lo menos un grupo del tipo X, y/o polímeros C que por lo menos contengan un grupo Z y por lo menos un grupo del tipo X y del tipo Y y/o polímeros C que o bien llevan grupos del tipo Z ó X ó todavía del tipo Y, en donde éstos, debido a la pequeña temperatura de transición vítrea no presentan ninguna forma de partículas, barritas o plaquitas. Para la composición de cualquier polímero opcionalmente empleable, que no contiene ningún grupo del tipo X, Y ó Z, sirven los mismos datos con respecto a la formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura, como se encuentra en la definición de los polímeros A, a excepción de los datos que figuran allí con respecto a los grupos Y. Para los polímeros opcionalmente empleables que contienen por lo menos un grupo Z y/o un grupo X, sirven los datos que fueron dados para los polímeros A aunque dichos polímeros C contienen, grupos de la clase Z y/o X y no contienen grupos de la clase Y, y por consiguiente pueden incorporar un enlace directamente o mediante la activación con el polímero de la clase A y/o por lo menos un grupo Y de por lo menos un polímero de la clase A mediante la aportación de energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica durante o después de un recubrimiento. Para la incorporación de los grupos Z y/o X en los polímeros C, sirven los mismos datos que fueron hechos para los grupos Y en los polímeros A. Cuando se emplean polímeros que llevan grupos Z y/o X e Y, entonces sirven los mismos datos con respecto a la formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura, como figura en la definición de los polímeros A, aunque sin embargo ampliados con la adición de que adicionalmente también está contenido en el polímero por lo menos un grupo Z y/o X. Para la incorporación de los grupos Z y/o X e Y en los polímeros C, que llevan las dos clases de grupos, sirven los mismos datos que fueron hechos para los grupos Y en los polímeros A.

55 Como otros componentes pueden citarse las formulaciones de masas adhesivas por contacto según la invención, resinas adhesivas, plastificantes, aditivos reológicamente activos, catalizadores, iniciadores, estabilizantes, compatibilizadores, reactivos de copulación, reticuladores, antioxidantes, otros agentes para protección del envejecimiento, agentes protectores de la luz, agentes deflagrantes, pigmentos, colorantes, otras substancias de carga, en particular aquellas que no contienen por lo menos una clase de partículas de substancias de carga B, y/o contienen un agente espumante.

60 *Combinaciones de los grupos X e Y*

65 Las masas adhesivas por contacto según la invención contienen por lo menos una clase de polímero A y por lo menos una clase de partículas de substancias de carga B. Los polímeros A contienen por lo menos dos grupos Y, las partículas de substancias de carga B contienen por lo menos una clase de grupos Z, los cuales mediante energía térmica, radiación electromagnética rayos de partículas y/o energía sónica se desintegran en grupos X, ó se

transforman químicamente. Los grupos X, Y y Z se escogen en el sentido de esta invención de tal manera que entre estos grupos X e Y ó mediante estos grupos X e Y puede tener lugar una copulación entre los polímeros A y las partículas de sustancias de carga B, aunque sin embargo entre los grupos Z e Y ó mediante los grupos Z e Y no tiene lugar ninguna copulación entre los polímeros A y las partículas de sustancias de carga B. La copulación se inicia durante o después del recubrimiento mediante la acción de energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica. En la copulación participan por lo menos un grupo X y por lo menos un grupo Y. Por copulación de por lo menos un grupo X y por lo menos un grupo Y, se entiende en el sentido de esta invención, en particular:

- una reacción química en la cual reacciona por lo menos un grupo X. con por lo menos un grupo Y, y tiene lugar la formación de un enlace covalente,
- la formación de enlaces puente de hidrógeno entre por lo menos un grupo X y por lo menos un grupo Y, y/o
- la formación de un enlace coordinado por ejemplo mediante la formación de un complejo en el cual participan por lo menos un grupo X. y por lo menos un grupo Y, de manera que por lo menos se origina un enlace dador/receptor.

La copulación puede a este respecto tener lugar entre los grupos X y los grupos Y, directamente o también mediante la mediación de una o varias otras sustancias, como por ejemplo reactivos de copulación o reticuladores. Para la posición y el número de los grupos X e Y en los polímeros A empleables según la invención y las partículas de sustancias de carga B, sirven las definiciones que se han hecho para los polímeros A y las partículas de sustancias de carga B.

Cuando la copulación según la invención, de por lo menos una clase de polímero A con por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B mediante los grupos Y y X tiene lugar como una **reacción química**, entonces los grupos X e Y participantes se definen particularmente en correspondencia a las siguientes versiones.

Las masas adhesivas por contacto según la invención contienen por lo menos un componente, el cual contiene por lo menos una clase de segmentos según la invención, la cual presenta la estructura general  $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-Z$ .  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  y  $R^{\circ\circ\circ}$  pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, los cuales pueden estar también unidos entre sí, y pueden ser de la misma o de diferente clase. Es también posible en el sentido de esta invención que el propio átomo de carbono introducido en  $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-Z$ , sea no saturado. En este caso este átomo de carbono está unido solamente con Z y uno o dos radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  ó  $R^{\circ\circ\circ}$ . El grupo Z por sí mismo, no es capaz de copulación con por lo menos una clase de polímero A, y solamente mediante la acción de energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas, y/o energía sónica, puede ser transformado en el grupo X ó desintegrado, con el fin de que resulte la estructura  $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X$ . Los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  ó  $R^{\circ\circ\circ}$  pueden, independientemente entre sí, contener un número cualquiera de heteroátomos. Los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  ó  $R^{\circ\circ\circ}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  ó  $R^{\circ\circ\circ}$  pueden ser también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  ó  $R^{\circ\circ\circ}$  está unido mediante su enlace químico con una partícula de sustancia de carga de la clase B. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con una X

Según la invención, por lo menos un segmento de la estructura  $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X$  puede entrar en reacción por lo menos con un segmento, que está contenido por lo menos en otro componente de la masa adhesiva por contacto según la invención, y presenta la estructura general  $(R^{\circ}R^{**}R^{***}C)-Y$ .  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos, los cuales pueden estar unidos entre sí, y pueden ser de la misma o de diferente clase. En el sentido de esta invención, es también posible que el átomo de carbono introducido en  $(R^{\circ}R^{**}R^{***}C)-Y$  sea él mismo, insaturado. En este caso este átomo de carbono está unido solamente con Y y uno o dos de los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  ó  $R^{***}$ . Los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  pueden contener, independientemente entre sí, cualquier número de heteroátomos. Los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o pueden ser de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  pueden ser además también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  está unido mediante un enlace químico con una cadena polimérica de la clase A. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con Y. En versiones especiales de esta invención los radicales  $R^{\circ}$ ,  $R^{**}$  y  $R^{***}$  pueden ser individualmente o varios de ellos, de la misma clase que  $R^{\circ}$ ,  $R^{\circ\circ}$  y  $R^{\circ\circ\circ}$ . Igualmente ocurre según la invención cuando el grupo X y el grupo Y son de la misma clase. En este caso especial tiene lugar la copulación ventajosamente mediante un reactivo de copulación o mediante la acción de un catalizador o de un iniciador. Es particularmente ventajoso en el sentido de esta invención cuando la reacción de copulación se inicia mediante la acción de energía térmica, pudiendo ser exclusivamente con energía térmica o también mediante una combinación de la misma con una radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica.

En el sentido de esta invención pueden emplearse cualesquiera muchos otros grupos, que pueden reaccionar con un grupo X y/o un grupo Y.

Una reacción de copulación puede transcurrir directamente mediante una reacción química entre los grupos X e Y, de manera que se forma una especie  $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X'-Y'-(CR^{\circ}R^{**}R^{***})$  (ver figura 2). X' e Y' son a este respecto en el caso de una reacción química los productos de reacción de los grupos X ó respectivamente Y. En casos especiales,

es necesario para el acoplamiento de los grupos X e Y, un reactivo de copulación  $X^a-Y^a$  ó  $X^a-R^a-Y^a$ .  $X^a$  e  $Y^a$  son grupos capaces de una reacción con grupos X ó respectivamente Y, y pueden ser de la misma clase o de diferente clase. Además es también posible enlazar dos grupos X mediante un reactivo de copulación  $Y-R^b-Y$ , así como dos grupos Y mediante un reactivo de acoplamiento  $X-R^b-X$ .  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, y contienen un número cualquiera de heteroátomos. Los radicales  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica.

En la tabla 1 figuran algunos ejemplos para los grupos Z así como para los grupos X surgidos a partir de los mismos mediante energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica. La tabla no pretende ser completa, sino que conduce únicamente a ejemplos, en el sentido de esta invención, de grupos de protección Z empleables para los grupos X. Otros grupos ya conocidos por el experto pueden ser empleados igualmente según la reivindicación [ver: T.W. Greene, P.G.M. Wuts; "Protective Groups in Organic Synthesis" ("Grupos de protección en síntesis orgánica"), 3ª edición, John Wiley & Sons, Inc.; Nueva York, 1999].

En la tabla 2 están compilados algunos ejemplos para X y para Y, los cuales son empleables según la invención. Combinaciones de grupos ventajosamente empleables están señalizadas con una cruz. Bajo ciertas circunstancias son necesarios para la reacción entre los grupos citados, reactivos adicionales y/o condiciones especiales. Dicho reactivos se añaden a la formulación de la masa adhesiva por contacto (ver título "Otros componentes"). Condiciones especiales como la temperatura o la radiación caen igualmente dentro de la intención de esta invención. La tabla no pretende ser completa, sino que pone solamente a la vista ejemplos, en el sentido de esta invención, de grupos empleables y combinaciones de grupos empleables. Pueden emplearse igualmente según la invención, otros grupos y combinaciones ya conocidos por el experto para las correspondientes reacciones. Los radicales contenidos en la tabla 1,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , así como los  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$ , pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, pueden contener un número cualquiera de heteroátomos y polímeros de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica, o pueden ser opcionalmente átomos de hidrógeno. Los radicales pueden ser en correspondencia a la definición anterior, de estructura igual o de estructura diferente. Los radicales  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden estar unidos entre sí, los radicales  $R^5$  y  $R^6$  pueden estar unidos entre sí, los radicales  $R^a$ ,  $R^b$  y  $R^c$  pueden estar unidos entre sí, y los radicales  $R^e$  y  $R^f$  pueden estar unidos entre sí. Los anhídridos de ácidos cíclicos como el anhídrido maleico o el anhídrido succínico pueden adosarse como grupos químicos, de cualquier manera que se desee, a los polímeros A ó a las partículas de sustancias B. El anhídrido maleico ofrece además la posibilidad de incorporarse como comonomero a los polímeros A.

Con la entrada "-PI" en la tabla 1, se comprende un grupo que tiene una función fotoiniciadora. Mediante la radiación con luz UV de una longitud de onda apropiada, el grupo se activa, según la clase del fotoiniciador, y se inicia una reacción radical o una reacción catiónica. Representantes apropiados de dichos grupos son los fotoiniciadores del tipo I, llamados también  $\alpha$ -separadores, como los derivados de benzoína y los derivados de acetofenona, bencilcetales u óxidos de acilfosfina, fotoiniciadores del tipo II, llamados también extractores de hidrógeno como los derivados de benzofenona y algunas quinonas, dicetonas y tioxantonas, y fotoiniciadores catiónicos, como por ejemplo los "generadores fotoácidos" como el sulfonio arilado o sales de yodonio y derivados de imidazol arilados dimerizados. Además pueden emplearse derivados de triazina para la iniciación de reacciones radicales y catiónicas.

El grupo de fotoiniciadores Z ó respectivamente X y/o Y del tipo I, comprenden en el sentido de la presente invención, de preferencia, benzoína, benzoinéteres como por ejemplo el benzoinmetiléter, el benzoinisopropiléter, el benzoinbutiléter, el benzoinisobutiléter, los derivados de la metilolbenzoína como el metilolbenzoinpropiléter, el 4-benzoil-1,3-dioxolan y sus derivados, derivados del bencilcetal, como la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona ó el 2-benzoil-2-fenil-1,3-dioxolan,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas como la  $\alpha,\alpha$ -dimetoxiacetofenona y la  $\alpha,\alpha$ -dietoxiacetofenona, la  $\alpha$ -hidroxialquilfenona como la 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropanona y la 2-hidroxi-2-metil-1-(4-isopropilfenil)-propanona, 4-(2-hidroxi-2-metil-2-hidroxi-2-metil-2-propanona y sus derivados,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas como la 2-metil-1-[4-(metiltio)-fenil]-2-morfolinopropan-2-ona y la 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, óxidos de acilfosfina como el óxido de la 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y el fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilo y la O-acil- $\alpha$ -oximinocetona.

Grupos fotoiniciadores del tipo II, empleables de preferencia según la invención, se basan por ejemplo en la benzofenona y sus derivados como la 2,4,6-trimetilbenzofenona, ó la 4,4'-bis-(dimetilamino)-benzofenona, la tioxantona y sus derivados como la 2-iso-propiltioxantona, y la 2, 4-dietiltioxantona, la xantona y sus derivados y la antraquinona y sus derivados.

Los fotoiniciadores del tipo II son particularmente ventajosos en combinación con coiniadores que contienen nitrógeno, los llamados amino sinérgicos. De preferencia, se emplean en el sentido de esta invención, las aminas terciarias. Además, se emplean en combinación con los fotoiniciadores del tipo II de preferencia, los dadores de átomos de hidrógeno. Ejemplos de los mismos son substratos que contienen grupos amino. Ejemplos de aminosinérgicos son la metildietanolamina, la trietanolamina, el 4-(dimetilamino)benzoato de etilo, el 4-(dimetilamino)benzoato de 2-n-butoxietilo, el 4-(dimetilamino)benzoato de isoacrilo, la 2-(dimetilaminofenil)-etanona así como aminas terciarias sin saturar y por ello copolimerizables, aminas (met)acriladas, oligómeros sin saturar

modificados con una amina y polímeros sobre la base de poliésteres o poliéteres y (met) acrilatos modificados con amina. Es posible en el sentido de esta invención, que dichos grupos componentes químicos se unan con polímeros y/o sustancias de carga.

- 5 En el sentido de esta invención, pueden emplearse también cualesquiera combinaciones que se deseen de las diferentes clases de grupos fotoiniciadores del tipo I y/o del tipo II.

En unas variantes particularmente preferidas de esta invención, se encuentran grupos con carácter de fotoiniciadores como grupos Y contenidos en por lo menos una clase de polímeros A.

- 10 En otras variantes particularmente preferidas de esta invención, se encuentran grupos con carácter de fotoiniciadores como grupos Z ó respectivamente grupos X contenidos en por lo menos una clase de partículas de carga funcionalizadas B.

- 15 Si la copulación según la invención de por lo menos una clase de polímeros A con por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B, transcurre mediante los grupos Y y X, con formación de **enlaces puente de hidrógeno**, entonces los grupos X. e Y involucrados son definidos en correspondencia con las ejecuciones siguientes. Para ello, ver D. Philp, J.F. Stoddard, Angew. Chem. 1996, 108, 1242 – 1286 ó C. Schmuck, W. Wienand, Angew. Chem. 2001, 113, 4493-4499.

- 20 Las masas adhesivas por contacto según la invención contienen en este caso por lo menos un componente que contiene una clase de segmentos que presentan la estructura general  $(R^{\#}R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^{\#}$ .  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  y  $R^{\#\#\#}$  pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, que también pueden estar enlazados entre sí, y pueden ser de igual clase o de diferente clase. En el sentido de esta invención, es también posible que el propio átomo de carbono que figura en  $(R^{\#}R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^{\#}$  esté sin saturar. En este caso este átomo de carbono está unido solamente con  $X^{\#}$  y uno o dos radicales  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  ó  $R^{\#\#\#}$ . Los radicales  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  y  $R^{\#\#\#}$  pueden, independientemente entre sí, contener un número cualquiera que se desee de heteroátomos. Los radicales  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  y  $R^{\#\#\#}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  y  $R^{\#\#\#}$  pueden además ser también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$  y  $R^{\#\#\#}$  está unido por un enlace químico con una partícula de una sustancia de carga B. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con  $X^{\#}$ , el cual procede de nuevo de un grupo Z por medio de energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica. El grupo Z de nuevo o bien no es capaz para la copulación de por lo menos una clase de polímeros A con por lo menos una partícula de una sustancia de carga B mediante la formación de enlaces puentes de hidrógeno, o bien puede igualmente presentar tales interacciones, que sin embargo, debido por ejemplo a los efectos de las polivalencias o a la formación de un quelato, no son tan fuertemente marcadas como en el grupo  $X^{\#}$ .

- 35 Por lo menos un segmento según la invención con la estructura  $(R^{\#}R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^{\#}$  está en situación de formar enlaces puentes de hidrógeno con por lo menos un segmento funcional, el cual está contenido por lo menos en otro componente y presenta la estructura general  $(R^{\sim}R^{\sim\sim}R^{\sim\sim\sim}C)-Y^{\sim}$ .  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos los cuales pueden estar unidos entre sí, y ser de igual o diferente clase. Es también posible en el sentido de esta invención, que el átomo de carbono incluido en  $(R^{\sim}R^{\sim\sim}R^{\sim\sim\sim}C)-Y^{\sim}$  sea el mismo no saturado. En este caso este átomo de carbono está unido solamente con  $Y^{\sim}$  y uno o dos radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  ó  $R^{\sim\sim\sim}$ . Estos radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  pueden contener, independientemente entre sí, una cantidad cualquiera deseada de heteroátomos. Los radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  pueden ser además también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  está unido por un enlace químico con una cadena polimérica de la clase A. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con  $Y^{\sim}$ . En versiones especiales de esta invención, los radicales  $R^{\sim}$ ,  $R^{\sim\sim}$  y  $R^{\sim\sim\sim}$  pueden estar individualmente aislados o varios de ellos pueden ser de igual clase que  $R^{\#}$ ,  $R^{\#\#}$ , ó  $R^{\#\#\#}$ . Igualmente es según la invención, cuando el grupo  $X^{\#}$  y el grupo  $Y^{\sim}$  son de la misma clase. En este caso especial la copulación tiene lugar mediante un reactivo de copulación.

- 50 En el sentido de esta invención pueden emplearse muchos otros grupos, los cuales por lo menos con un grupo X y/o por lo menos con un grupo Y, pueden formar una unión.

- 55 Una reacción de copulación puede tener lugar mediante la formación de enlaces puentes de hidrógeno directamente entre los grupos  $X^{\#}$  e  $Y^{\sim}$ , de manera que se forma una especie  $R^{\#}R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^{\#}-Y^{\sim}$  ( $CR^{\sim}R^{\sim\sim}R^{\sim\sim\sim}$ ) (ver figura 2). En casos especiales es necesario para la copulación de los grupos  $X^{\#}$  y  $Y^{\sim}$  un reactivo de copulación  $X^{\#a}-Y^{\sim a}$  ó  $X^{\#a}-R^a-Y^{\sim a}$ .  $X^{\#a}$  y  $Y^{\sim}$  son grupos que son capaces de formar puentes de hidrógeno con  $Y^{\sim}$  ó respectivamente con  $X^{\#}$  y pueden ser iguales o de diferente clase. Además es también posible unir dos grupos  $X^{\#}$  mediante un reactivo de copulación  $Y^{\sim}-R^b-Y^{\sim}$  así como dos grupos  $Y^{\sim}$  mediante un reactivo de copulación  $X^{\sim}-R^b-X^{\sim}$ .  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser radicales de hidrocarburos saturados o no saturados, alifáticos o aromáticos, y pueden contener un número cualquiera deseado de heteroátomos. Los radicales  $R^a$  y  $R^b$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica.



Los grupos copulables pueden ser monodentados o de preferencia polidentados. La denticidad se refiere a este respecto a la posibilidad de formar un grupo de un determinado número de enlaces puente de hidrógeno. Los enlaces puente de hidrógeno entre los segmentos funcionales monodentados o de preferencia polidentados son ya conocidos como elementos formadores de estructuras, de diferentes ejemplos. En la naturaleza, los enlaces puente de hidrógeno entre segmentos funcionales complementarios sirven para la formación de la estructura de los ácidos desoxirribonucleicos (DNS) y los ácidos ribonucleicos (RNS). Una especial combinación de puntos dadores y receptores hace posible que las copulaciones puedan tener lugar solamente según el principio de llave-cerradura. Cuando se trata por ejemplo de segmentos funcionales  $\alpha$  (tipo "llave") y  $\beta$  (tipo "cerradura") para segmentos complementarios, que pueden formar enlaces puente de hidrógeno, entonces es posible una unión entre  $\alpha$  y  $\beta$ , pero no entre  $\alpha$  y  $\alpha$ , así como tampoco entre  $\beta$  y  $\beta$ . La naturaleza se limita mediante la elección de los segmentos funcionales en la estructura del DNS sobre los dos pares de bases orgánicas adenina/timina (o respectivamente en lugar de timina, uracilo en el RNS) como segmentos bidentados y citosina/guanina como segmentos tridentados.

En el sentido de esta invención, pueden emplearse los polímeros A y las partículas de sustancias de carga B, con grupos base de adenina, timina, uracilo, citosina, guanina, sus derivados, así como otros compuestos que están en situación de formar enlaces de hidrógeno según el principio de llave-cerradura, como por ejemplo el 2-ureído-4-pirimidona y sus derivados, la 2,6-diacetilaminopiridina y sus derivados, la diacetilpirimidina y sus derivados así como la ureidoacilpirimidina y sus derivados. Esta lista no pretende ser completa.. El experto conoce ya muchos otros sistemas que pueden emplearse según la invención. Cuando se escoge esta clase de funcionalización entonces, en el sentido de esta invención, o bien por lo menos una clase de polímero A lleva grupos del tipo "llave" y por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B lleva grupos del tipo "cerradura", o viceversa. La figura 4 muestra dos ejemplos para la copulación de componentes reactivos con formación de enlaces puentes de hidrógeno mediante el empleo de dos grupos complementarios, por una parte la directa copulación del polímero A y las partículas de sustancias de carga B y por otra parte las copulación del polímero A y las partículas de sustancias de carga B mediante el empleo de un reactivo de copulación ("principio de llave- cerradura").

Según la invención es también posible la copulación de grupos mediante **enlaces coordinados**. Ejemplos de enlaces coordinados son los enlaces ligando-átomo central en los complejos a saber la formación de un enlace coordinado con átomos metálicos, los cuales pueden encontrarse en forma elemental, en forma de sales metálicas y/o en forma de complejos metálicos, así como todos los otros enlaces dador-aceptor (ver para ello por ejemplo D. Philp, J.F. Stoddard, Angew. Chem. 1996, 108, 1242 - 1286; M. Rehahn, Acta Polym. 1998, 49, 201 – 224 ó B.G.G. Lohmeijer, U. S. Schubert, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2003, 41, 1413 – 1427).

Si se escoge este principio de copulación en el sentido de esta invención, entonces la masa adhesiva por contacto contiene partículas de sustancias de carga de la clase B, las cuales contienen grupos de estructura general  $(R^{\S}R^{\S\S}R^{\S\S\S}C)-X^{\S}$ .  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden ser, independientemente entre sí, radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, los cuales también pueden estar unidos entre sí y ser de igual o diferente clase. Es posible también en el sentido de esta invención, que el propio átomo de carbono incluido en  $(R^{\S}R^{\S\S}R^{\S}C)-X^{\S}$  sea no saturado. En este caso, el átomo de carbono puede unirse solamente con  $X^{\S}$  y uno o dos radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  ó  $R^{\S\S\S}$ . Los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden, independientemente entre sí, contener un número cualquiera que se desee, de heteroátomos. Los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden además ser también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  está unido mediante un enlace químico con una partícula de sustancia de carga de la clase B. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con  $X^{\S}$ , el cual de nuevo se obtiene mediante energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica a partir de un grupo Z. El grupo Z no es de nuevo tampoco capaz para la copulación de por lo menos una clase de polímero A con por lo menos una partícula de sustancia de carga B para la formación de un enlace coordinado o puede tener dichos enlaces pero sin embargo debido por ejemplo a los efectos de la polivalencia o a la formación de un quilato, no son tan fuertes como los del grupo  $X^{\S}$ , de manera que el polímero hasta el momento de la transformación del grupo Z en el grupo  $X^{\S}$ , es además también de buena procesabilidad y puede procesarse en una versión preferida, a partir de la masa fundida. Al mismo tiempo, la masa adhesiva por contacto contiene polímeros de la clase A, los cuales contienen grupos con la estructura general  $(R^{\S}R^{\S\S}R^{\S}C)-Y^{\S}$ .  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden, independientemente entre sí, ser radicales de hidrocarburos saturados o sin saturar, alifáticos o aromáticos, los cuales también pueden estar unidos entre sí, y ser de igual o diferente clase. Es también posible en el sentido de esta invención, que el propio átomo de carbono incluido en  $(R^{\S}R^{\S\S}R^{\S}C)-Y^{\S}$  esté sin saturar. En este caso, este átomo de carbono puede unirse solamente con  $Y^{\S}$  y uno o dos de los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$ . Los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden, independientemente entre sí, contener un número cualquiera deseado de heteroátomos. Los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Hasta dos de los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  pueden ser además también átomos de hidrógeno. Por lo menos uno de los radicales  $R^{\S}$ ,  $R^{\S\S}$  y  $R^{\S\S\S}$  está unido mediante un enlace químico con una cadena polimérica de la clase A. El grupo necesario para la reacción de copulación se designa con  $Y^{\S}$ . Los grupos  $X^{\S}$  e  $Y^{\S}$  pueden ser de igual o diferente clase. En caso de ser diferentes, entonces una clase de los grupos toma a su cargo la función dadora, y otra clase toma la función receptora, necesarias ambas para la formación de los enlaces coordinados. En caso de que ambos grupos sean de la misma clase, entonces tiene lugar la formación del enlace coordinado mediante una reacción de copulación.

Los grupos de los polímeros A y las partículas de carga B están ventajosamente formados, de tal manera que son capaces de formar enlaces coordinados con metales del tipo M, los cuales pueden estar presentes en forma elemental, en forma de sales metálicas, o en forma de complejos metálicos. Los complejos metálicos pueden estar presentes también en forma de varios núcleos. Pueden emplearse segmentos monodentados o pluridentados. El principio de copulación está representada esquemáticamente en la figura 5. Por lo menos dos grupos del tipo "llave" copulan mediante la coordinación de M, el cual asume la función de "cerradura". En la formación del enlace coordinado ("copulación") la estructura de M puede cambiar a M'. Esto puede exteriorizarse en diferentes pasos de oxidación pero también en una estructura y una composición del ligando modificadas. Cuando se emplean átomos metálicos es particularmente ventajoso en el sentido de esta invención, tomar precauciones para la dispersión de M en la masa adhesiva por contacto. Esto sucede de preferencia por la elección en particular de iones contrarios apropiados, cuando se trata de sales metálicas, o ligandos de complejos particularmente apropiados cuando se trata de complejos metálicos. Iones contrarios apropiados y ligandos de complejos asumen por ello la función de compatibilizadores y agentes auxiliares de dispersión. Es particularmente ventajoso que el átomo metálico M se disperse en una matriz fundible, que no tenga ningún componente que pueda entrar con los enlaces coordinados de M. Esta mezcla se añade sólo inmediatamente antes del recubrimiento de otra formulación de masas adhesivas por contacto, la cual contiene una clase de polímero A y por lo menos una clase de partículas de sustancias de carga B.

Es particularmente preferida una copulación mediante el empleo de segmentos quelatinizantes. Ejemplos de ligandos que pueden emplearse como grupos son la biperidina y la terpiridina así como sus derivados, el acetilacetato y sus derivados, el ácido etilendiaminotetraacético y sus derivados, el ácido nitrilotriacético y sus derivados, el ácido hidroxietilendiaminotriacético y sus derivados, el ácido dietilentiampentaacético y sus derivados, así como los ácidos carboxílicos. Esta enumeración no pretende ser completa. El experto conoce muchos más sistemas que pueden emplearse según la invención. Estos grupos no son reactivos entre sí. Todos estos grupos pueden contener componentes que pueden por ello utilizarse en una masa fluida. La copulación de los grupos tiene lugar tan pronto la mezcla que contiene el átomo metálico M es mezclada con la masa fluida, lo cual en el sentido de la presente invención sucede inmediatamente antes del recubrimiento.

Como átomos metálicos son apropiados en el sentido de esta invención, todos aquellos elementos químicos que están en situación de actuar como receptores de enlaces coordinados. Estos son los metales alcalinotérreos, de preferencia Ca y/o Mg, los metales de transición, de preferencia el Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir y/o Pt así como el Al y los lantánidos. Compatibilizadores apropiados y agentes auxiliares de dispersión para estos átomos metálicos empleables según la invención, son por ejemplo los alcoholatos alifáticos o aromáticos, saturados o sin saturar, una cantidad cualquiera que se desee de moléculas conteniendo heteroátomos, los cuales pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Son apropiados además los hidrocarburos no saturados de cadena abierta o en forma de anillo, los cuales contienen un número cualquiera deseado de heteroátomos, y pueden ser de naturaleza molecular pequeña o de naturaleza polimérica. Otros agentes de dispersión y compatibilizadores para M, empleables según la invención, son los compuestos quelantes de tipo orgánico de molécula pequeña.

En general, M puede ser un grupo receptor ("llave"), el cual en unión con un grupo dador del tipo "cerradura" puede formar un enlace coordinado. El grupo receptor puede estar unido en este caso a un polímero A y a las partículas de sustancias de carga B, o también puede ser empleado como reactivo de copulación. Este caso general está representado esquemáticamente en la figura 6. Pueden emplearse además según la invención, los polímeros A provistos de grupos aceptores y las partículas de sustancias de carga B en combinación con reactivos de copulación que lleven grupos dadores.

En el sentido de la presente invención, pueden emplearse cualesquiera combinaciones deseadas de distintas clases de reacciones de copulación. Según la invención se emplea por lo menos una clase de reacción de copulación.

#### **Procedimiento para la preparación de productos autoadhesivos**

La preparación de productos autoadhesivos según la invención comprende el paso de procesado de la formulación/composición, el recubrimiento y la reticulación.

#### *Procedimiento de composición*

Las formulaciones según la invención pueden elaborarse en el caso de las masas adhesivas en dispersión, en calderas con agitador. Otras masas fundidas pueden prepararse igualmente mediante utilización de disolventes en calderas con agitación o por ejemplo, en una amasadora con disolvente o también mediante el empleo de dispensadores de alta velocidad. Son preferidas aquellas formulaciones que están sin embargo exentas de disolvente. Para ello se ofrecen en un funcionamiento discontinuo, amasadoras y en un funcionamiento continuo, extrusionadoras, como por ejemplo extrusionadoras de doble helicoide. Como agregados de composición son apropiados en el sentido de esta invención aquellos agregados que contienen elementos de mezcla dispersiva y opcionalmente distributiva. Los elementos de mezcla dispersiva cuidan a este respecto lo más posible, de lograr una

5 fina distribución de las partículas de sustancias de carga de la formulación, mientras que los elementos distributivos homogeneizan los componentes fundidos como resinas o polímeros en mezcla de la formulación de la masa adhesiva por contacto. En el funcionamiento discontinuo exento de disolvente se ofrecen en particular los mezcladores Banbury, amasadora Buss, o la coamasadora Baker-Perkins. En el funcionamiento continuo pueden emplearse de preferencia, extrusionadoras de doble helicoide funcionando corrotativamente.

#### *Procedimiento de recubrimiento*

10 Como procedimientos de recubrimiento pueden emplearse en el sentido de esta invención, procedimientos de rasqueta, procedimientos de tobera con rasqueta, procedimientos de tobera con barra de rodillo, procedimientos de tobera de extrusión, procedimientos de tobera de colada y procedimientos de colada. Igualmente según la invención, son los procedimientos de aplicación como los procedimientos de aplicación por rodillos, procedimientos de impresión, procedimientos de serigrafía, procedimientos de rodillos reticulados, procedimientos de inyección y procedimientos de pulverización. Para la alimentación del agregado de recubrimiento según la invención, puede estar conectado opcionalmente entre la instalación de dosificación y mezclado y el agregado de recubrimiento, un agregado de transporte y/o mezcla, por ejemplo una extrusionadoras de un helicoide o de helicoide doble. La extrusionadora a emplear opcionalmente puede calentarse por separado. En el recubrimiento está todavía conectado un paso de secaje, por lo menos en el caso de emplear un sistema de masas que contiene disolvente.

#### *Procedimiento de reticulación*

20 Con particular preferencia la iniciación de la reticulación de la masa adhesiva por contacto se efectúa después de la operación de recubrimiento. Para ello se ofrece ventajosamente un proceso químico de irradiación. Como variante muy preferida que puede emplearse en el sentido de esta invención puede citarse la reticulación con radiación ultravioleta. Mediante la acción durante breve tiempo de la luz de una región de longitud de onda entre 200 y 400 nm, el material recubierto, el cual contiene en esta versión de la invención las funciones de fotoiniciación, de preferencia como grupos X. y/o grupos Y, se irradia y con ello se retícula. Para ello se emplean en particular, lámparas de mercurio de alta presión o mediana presión, con una potencia de 80 hasta 240 W/cm . Otras fuentes de radiación que pueden emplearse en el sentido de esta invención son fuentes de radiación ya familiares para el experto. Opcionalmente, el espectro de emisión de la lámpara armoniza con el fotoiniciador empleado o la clase de fotoiniciadores se adecúa al espectro de la lámpara. La intensidad de la irradiación se adecúa a la correspondiente ganancia de cuantenos del fotoiniciador de UV, al grado de reticulación a ajustar y a la velocidad de la banda.

35 Además es posible de preferencia, que las formulaciones de masas autoadhesivas por contacto según la invención después de su recubrimiento se reticulen con rayos de electrones. Esto puede suceder también en combinación con una reticulación con UV. Los dispositivos típicos de irradiación que pueden emplearse son sistemas catódicos lineales, sistemas de escáneres o respectivamente sistemas catódicos de segmentos, en tanto se trata de aceleradores de rayos de electrones. Tensiones típicas de aceleración están en el margen entre 50 kV y 1 MV, de preferencia entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de irradiación empleadas están entre 5 y 250 kGy, en particular entre 20 y 100 kGy.

40 Otra ejecución ventajosa es la iniciación de la reacción de reticulación mediante energía sónica, como por ejemplo ultrasonidos, en donde el grupo Z se descompone en el grupo X, el cual entra en reacción con por lo menos un polímero de la clase A ó del grupo Y el cual está unido por lo menos a un polímero de la clase A. En una versión particularmente ventajosa de esta variante tiene lugar la iniciación tanto en la conducción discontinua del proceso como también en la conducción continua, o bien entre la composición y el proceso de recubrimiento, o después del recubrimiento, para garantizar la procesabilidad de la masa en particular con respecto a una conducción del proceso exento de disolvente. La energía sónica se genera mediante una trompa de sonorización directa. Otras fuentes de sonido que pueden emplearse en el sentido de esta invención son las fuentes de sonido familiares al experto. La reticulación propiamente dicha tiene lugar térmicamente después de la activación mediante energía sónica. La energía térmica para la reacción de reticulación se toma o bien de la corriente de la masa calentada previamente, mediante ajuste de una temperatura del agregado de recubrimiento, o mediante un canal térmico o respectivamente un tramo de infrarrojos después de realizado el recubrimiento. Según la invención, es igualmente posible aprovechar la energía térmica que se libera de una o varias reacciones exotérmicas en el transcurso de esta región térmica. Combinaciones de estos posibles procedimientos, en particular con los procedimientos de reticulación de irradiación química, son posibles en el sentido de esta invención.

50 Típicamente se emplean las trompas de sonorización directa, cuyo rendimiento está ventajosamente en el margen entre 50 W y 16 W, entre 1 kW y 16 kW. Las frecuencias empleadas están entre 20 kHz y 2 MHz, en particular entre 20 y 30 kHz.

60 En el sentido de esta invención, es además particularmente preferido efectuar la reticulación mediante la acción de energía térmica. Esto puede lograrse opcionalmente en combinación con uno o varios procedimientos químicos de irradiación. Cuando se emplea la energía térmica para la iniciación de la reacción de reticulación, entonces hay que tener en cuenta que el proceso de reticulación durante el recubrimiento no prosiga durante mucho tiempo puesto que con ello el comportamiento de la formulación en el recubrimiento, cambia. Es particularmente preferido en este

caso obtener un componente que ya contiene partículas de carga de la clase B y polímeros de la clase A, los grupos X, los cuales se obtienen mediante irradiación electroquímica, radiación de partículas, energía sónica o con particular ventaja energía térmica mediante una reacción química, disociación o descomposición del grupo Z, y los grupos Y, se escogen de tal manera que directamente no pueden reaccionar entre sí, sino que solamente pueden reaccionar mediante la mediación de un reticulador o de un reactivo de copulación. El reticulador o el reactivo de copulación se añaden de preferencia inmediatamente antes del recubrimiento al compuesto homogeneizado acabado, y se mezclan con él. Opcionalmente se efectúa un proceso de dos o varios componentes, en donde la particular ventaja de esta invención debido a la protección o respectivamente el bloqueo del grupo X consiste en que en este proceso todas las materias primas no deben repartirse por lo menos en dos reservas de masa, de manera que un espacio de separación hasta inmediatamente antes del recubrimiento garantiza todas aquellas materias primas de las que se dispone para una reacción entre sí. En una transformación térmica o respectivamente una desprotección del grupo Z en el grupo X, existe la ventaja de que durante la composición se ajusta un perfil de temperatura, de manera que la transformación o respectivamente la desprotección la temperatura necesaria, que con particular preferencia es claramente más alta que las temperaturas normales de proceso, sólo se alcanza brevemente antes de la eliminación de la masa adhesiva, por ejemplo, a partir de la amasadora mediante un procedimiento discontinuo o mediante un procedimiento continuo sólo brevemente antes de la salida del agregado de composición, para evitar una reticulación demasiado fuerte en la mezcla. La energía térmica para la reacción de reticulación se obtiene o bien de las corrientes de masa calentadas previamente, mediante el ajuste de la temperatura del agregado de recubrimiento, o se obtiene mediante un canal térmico o respectivamente mediante un tramo de infrarrojos después del recubrimiento. Es igualmente posible según la invención aprovechar la energía térmica liberada en una o varias reacciones exotérmicas durante el transcurso de esta reacción térmica. Las combinaciones de estas posibilidades de procedimiento en particular con los procedimientos de reticulación por irradiación química, son posibles en el sentido de esta invención. Cuando la transformación o respectivamente la desprotección tiene lugar del grupo Z en el grupo X mediante irradiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica, es particularmente ventajoso tanto en la conducción discontinua del proceso como en la conducción continua, poder efectuar la irradiación o respectivamente la sonicación de la masa adhesiva entre el proceso de composición y el proceso de recubrimiento, en donde esto puede lograrse con el método ya descrito así como los aparatos para la producción de la irradiación o respectivamente los ultrasonidos. En ambas ejecuciones ventajosas de la invención, la energía térmica para la reacción de reticulación se toma o bien de la corriente de masa precalentada, mediante el ajuste de una temperatura del agregado de recubrimiento o se obtiene mediante un canal térmico o respectivamente un tramo de infrarrojos después del recubrimiento. Es igualmente posible según la invención, aprovechar la energía térmica liberada en las varias reacciones exotérmicas durante el transcurso de esta reacción térmica.

De manera muy preferida en el sentido de esta invención, tiene lugar la obtención según la invención, de los productos autoadhesivos en un proceso continuo en el cual los pasos de procedimiento de composición, recubrimiento, reticulación y eventualmente secaje, se acoplan directamente y con ello se obtiene un proceso en línea para emplear, en el cual los pasos individuales del proceso pueden también efectuarse simultáneamente, por lo menos en parte, como por ejemplo la reticulación y el secaje.

### **Productos autoadhesivos**

#### *Formaciones del producto*

Las masas adhesivas por contacto obtenidas mediante el procedimiento según la invención pueden ser empleadas para la formación de diferentes clases de productos autoadhesivos como por ejemplo cintas autoadhesivas o láminas autoadhesivas. Según la invención, las formaciones de productos autoadhesivos están representadas en la figura 7. Cada capa de la formación de cintas autoadhesivas según la invención puede ser opcionalmente espumada.

En el caso más sencillo, un producto autoadhesivo según la invención se compone de una masa adhesiva por contacto en una formación de una capa (formación en la figura 7.1). Esta formación puede ser recubierta opcionalmente con una capa o con dos capas con un forro separador, por ejemplo una lámina de separación o un papel de separación. El grosor de la capa de masa adhesiva por contacto es típicamente entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

La masa adhesiva por contacto puede encontrarse además sobre un soporte, en particular un soporte de una lámina o un soporte de papel o una tela plana (formación de la figura 7.2). El soporte puede estar previamente tratado sobre la cara que mira a la masa adhesiva por contacto según el estado actual de la técnica, de manera que puede lograrse por ejemplo, una mejora del anclaje de la masa adhesiva por contacto. Igualmente dicha cara puede estar provista de una capa funcional, la cual por ejemplo puede actuar como capa bloqueante. La cara posterior del soporte puede tratarse previamente en correspondencia al estado actual de la técnica, de manera que por ejemplo, se logra una acción de separación. La cara posterior del soporte puede además estar impresa. La masa adhesiva por contacto puede opcionalmente estar recubierta con un papel de separación o una lámina de separación. La masa adhesiva por contacto presenta un grosor de capa típico entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

En la formación según la figura 7.3 se trata de un producto autoadhesivo de doble cara, el cual en la capa intermedia, contiene por ejemplo una lámina de soporte, un papel de soporte, una tela textil plana, una espuma de soporte o un material de soporte polímero viscoelástico. En esta formación pueden emplearse como capas superior e inferior según la invención, masas adhesivas por contacto de igual o diferente clase y/o igual o diferente grueso. El soporte puede estar tratado previamente por una o por las dos caras en correspondencia con el estado actual de la técnica, de manera que puede lograrse por ejemplo, una mejora del anclaje de la masa adhesiva por contacto. Igualmente, una o las dos caras pueden estar provistas con una capa funcional, la cual por ejemplo puede actuar como capa de bloqueo. Las capas de la masa adhesiva por contacto pueden opcionalmente estar cubiertas con papeles de separación o láminas de separación. De manera típica las capas de masas adhesivas por contacto tienen independientemente entre sí, gruesos de capa entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

Como otro producto autoadhesivo de dos caras está la formación según la figura 7.4, una variante según la invención. Una capa de la masa adhesiva por contacto según la invención lleva sobre una cara otra capa de masa adhesiva por contacto, la cual puede ser de cualquier naturaleza que se desee y por lo tanto no necesita ser según la invención. La formación de este producto autoadhesivo puede estar cubierta opcionalmente con una o dos láminas de separación o papeles de separación. Las capas de la masa adhesiva por contacto presentan, independientemente entre sí, gruesos de capa típicamente entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

Como en la formación de la figura 7.4, se trata también en la construcción según la figura 7.5, de un producto autoadhesivo de doble cara el cual contiene una masa adhesiva por contacto según la invención así como otra cualquiera que se desee. Las dos capas de masa adhesiva por contacto están en la figura 7.5, pero están separadas entre sí por un soporte, una lámina de soporte, un papel de soporte, una tela textil plana, una espuma de soporte o un material de soporte polimérico viscoelástico. El soporte puede estar a este respecto previamente tratado correspondientemente sobre una o sobre las dos caras según el estado actual de la técnica, de manera que por ejemplo se consiga una mejora en el anclaje de las masas adhesivas por contacto. Igualmente una o las dos caras pueden también estar provistas con una capa funcional, las cuales por ejemplo pueden actuar como capa bloqueante. Las capas de la masa adhesiva por contacto pueden opcionalmente estar cubiertas de papeles de separación o láminas de separación. Las capas de masa adhesiva por contacto tienen, independientemente entre sí, gruesos típicos entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

El producto autoadhesivo según la invención de acuerdo con la figura 7.6, contiene una capa de material según la invención como capa intermedia la cual está provista por las dos caras con masas adhesivas por contacto cualesquiera, de igual o diferente clase. Una o las dos caras de la capa intermedia pueden estar provistas con una capa funcional, la cual por ejemplo, puede actuar como capa bloqueante. En las dos capas exteriores de la masa adhesiva por contacto no se necesita emplear ninguna masa adhesiva por contacto según la invención. Las capas exteriores de la masa adhesiva por contacto pueden opcionalmente estar cubiertas con papeles de separación o láminas de separación. Las capas exteriores de la masa adhesiva por contacto tienen, independientemente entre sí, gruesos de capa típicamente entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ . El grueso de la capa intermedia tiene típicamente entre 1  $\mu\text{m}$  y 2000  $\mu\text{m}$ , de preferencia entre 5  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ .

### **Métodos de ensayo**

En la descripción de esta invención se citan valores numéricos para los sistemas de invención mencionados, y se hace referencia a métodos de ensayo mediante los cuales pueden determinarse dichos datos. A continuación se comprendían estos métodos de ensayo.

#### Determinación de la proporción de gel (método de medición A)

Muestras de masas adhesivas por contacto exentas de disolvente, recubiertas y reticuladas, se sueldan en una pequeña bolsa de napa de polietileno. Los componentes solubles se extraen con tolueno durante tres días intercambiando diariamente el disolvente. A partir de la diferencia entre el peso de la muestra antes de la extracción y después de la extracción se determina el valor del gel como tanto por ciento del componente en peso del polímero que no ha sido extraído con tolueno.

#### Ensayo de 180° de la fuerza adhesiva (método de medición B1).

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva por contacto de acrilato aplicada como una capa sobre poliéster, se aplicó sobre una placa de acero, la cual previamente había sido lavada dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira adhesiva por contacto se apretó dos veces con una presión correspondiente a un peso de 2 kg sobre el substrato. La cinta adhesiva se sometió a continuación enseguida a un ensayo de tracción con una velocidad de 300 mm/minuto y con un ángulo de 180° del substrato. Todas las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente.

Los resultados de las mediciones están dados en N/cm como media a partir de tres mediciones.

Fuerza adhesiva sobre acero a 90° - cara abierta y cara cubierta (método de medición B2 en particular para formaciones de tres capas)

- 5 La determinación de la fuerza adhesiva sobre acero se efectuó con un clima de ensayo de 23 °C ± 1 °C de temperatura y 50% ± 5% de humedad atmosférica relativa. Las muestras se cortaron a 20 mm de ancho y se pegaron sobre una placa de acero. La placa de acero se había limpiado y acondicionado antes de la medición. Para ello la placa se lavó en primer lugar con acetona y a continuación durante 5 minutos se dejó al aire libre a fin de que el disolvente pudiera evaporarse. El lado opuesto al sustrato de ensayo del compuesto de tres capas se cubrió a continuación con una lámina de aluminio de 50 µm, con lo cual se impide que la muestra se estire con la medición. A continuación se pasó el rodillo sobre la superficie de la muestra de ensayo encima del sustrato de acero. Para ello la cinta se somete al paso del rodillo de 2 kg durante 5 veces arriba y abajo, a una velocidad de 10 m/ minuto. Inmediatamente después de pasar el rollo se desliza la placa de acero sobre un soporte especial que permite tirar de la muestra en un ángulo de 90° verticalmente hacia arriba. La medición de la fuerza adhesiva tiene lugar mediante una máquina Zwick de ensayo de tracción. Al aplicar la cara cubierta sobre la placa de acero se forra la cara abierta del compuesto de tres capas en primer lugar con una lámina de aluminio de 50 µm de grueso, el material de separación se elimina y se pega sobre la placa de acero, se pasa el rodillo como antes, y se procede a la medición.
- 15
- 20 Los resultados de la medición de ambas caras, la cara abierta y la cara cerrada, se expresan en N/cm y se determinan a partir de tres mediciones.

Determinación del tiempo de espera de cizallamiento (método de medición C)

- 25 El ensayo tiene lugar de manera similar al PSTC-7. Sobre una lámina de PET de 25 µm de grueso se aplica una capa de adhesivo por contacto de 50 µm de grueso. Una tira de 1,3 cm de ancho de esta muestra se pega sobre una plaquita de acero pulido sobre una longitud de 2 cm, pasando un rodillo de 2 kilos por dos veces. Las plaquitas se equilibran durante 30 minutos a las condiciones del ensayo (temperatura y humedad atmosférica), pero sin carga. A continuación se cuelga el peso de ensayo, de manera que se origina un esfuerzo de cizallamiento paralelo a la superficie de pegado, y se mide el tiempo que tarda el pegado en ceder.
- 30

Ensayo del microcizallamiento (método de medición D)

- 35 Este ensayo sirve para el ensayo rápido de la resistencia al cizallamiento de las cintas adhesivas bajo una carga de temperatura.

*Preparación de la muestra de medición para el ensayo de microcizallamiento:*

- 40 Una cinta adhesiva cortada de la correspondiente muestra de ensayo (longitud aproximadamente 50 mm, ancho 10 mm) se pega sobre una placa de ensayo de acero limpiada con acetona, de manera que la cinta adhesiva sobrepasa la placa de acero por la derecha y por la izquierda, y de manera que la cinta adhesiva sobrepasa la placa de ensayo por el borde superior alrededor de 2 mm. La superficie de pegado de la muestra es de alto x ancho = 13 mm x 10 mm. La zona de pegado se aprieta a continuación pasando un rodillo de acero de 2 kilos a una velocidad de 10 m/minuto, por seis veces. La cinta adhesiva está firmemente reforzada con una tira adhesiva estable, la cual sirve como apoyo para el detector medidor de distancia. La muestra se cuelga verticalmente mediante la placa de ensayo.
- 45

*Ensayo de microcizallamiento*

- 50 La muestra de ensayo a medir se carga por el extremo inferior con un peso de 100 g. La temperatura de ensayo es de 40 °C, la duración del ensayo es de 30 minutos (15 minutos de carga y 15 minutos de descarga). El tramo de cizallamiento después de la duración predeterminada del ensayo a temperatura constante se expresa como resultado en µm, a saber como valor máximo ["max"; tramo máximo de cizallamiento durante una carga de 15 minutos]; como valor mínimo ["min"; tramo de cizallamiento ("desviación restante") 15 minutos después de la descarga; en la descarga tiene lugar un retroceso por relajación]. Análogamente, la proporción elástica se expresa en tanto por ciento ["elast"; proporción elástica = (max - min) \* 100/max].
- 55

Cizallamiento SAFT. Adhesivo. Temperatura de fallo (método de medición E)

- 60 El ensayo SAFT es un ensayo rápido de la estabilidad a la temperatura en corto tiempo de las masas adhesivas o respectivamente de las cintas adhesivas. Las muestras se refuerzan con una lámina de aluminio de 50 µm y la cara adhesiva restante se pega sobre una placa de ensayo de acero pulido, limpiada con acetona y a continuación se aprieta la misma, pasando el rodillo de acero de dos kilos a una velocidad de 10 m/minuto por seis veces. La superficie de pegado de la muestra es de alto x ancho, 13 mm x 10 mm. La parte superior de la muestra la cual sobrepasa la placa de ensayo alrededor de 2 mm, se reforzó con una tira adhesiva estable. Allí se colocó después de que la muestra hubiera sido colgada verticalmente, el detector de medición de distancia. La muestra que hay que
- 65

medir se cargó en el extremo inferior con un peso de 50 g. La placa de ensayo de acero con la muestra pegada se calentó a continuación empezando a 25° C con una velocidad de 9 °C por minuto hasta la temperatura final de 200 °C. Se midió el deslizamiento de la muestra mediante el detector de distancias con independencia de la temperatura y del tiempo. La medida se determinó en el momento de alcanzar la temperatura final programada o al alcanzar una distancia de deslizamiento > 1000 µm.

El ensayo SAFT puede determinar dos características de ensayo: la distancia de cizallamiento SAFT ó la estabilidad SAFT a la temperatura, en breve tiempo. La distancia de cizallamiento SAFT es la distancia de deslizamiento en µm recorrida en el momento en que se alcanza la temperatura final. La estabilidad SAFT a la temperatura en breve tiempo es la temperatura a la cual se alcanza una distancia de deslizamiento de 1000 µm. Se calcula siempre el valor medio de una determinación doble.

#### Valor K. (según FIKENTSCHER) (método de medición F)

El valor K. es una medida del tamaño molecular medio de sustancias poliméricas superiores. Para la medición se preparó un tanto por ciento (1g/100 ml) de soluciones poliméricas en tolueno y con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG se determinó sus viscosidades cinemáticas. Después de normalizar a la viscosidad del tolueno se obtuvo la viscosidad relativa, a partir de la cual se pudo calcular el valor K. según FIKENTSCHER ("Polymer ("Polímeros"), 8/1967, página 381 y siguientes).

#### Cromatografía de permeación sobre gel GPC (método de medición G):

Los datos del peso molecular medio  $M_w$  y de la polidispersión PD se refieren en este documento, a la determinación por cromatografía de permeación sobre gel. La determinación tiene lugar en 10 µl de muestra filtrada transparente (concentración de la muestra 4 g/litro). Como eluyente se emplea el tetrahidrofurano con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se efectuó a 25 °C. Como columna previa se empleó una columna tipo PSS-SDV, de 5 µ,  $10^3$  Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplearon columnas del tipo PSS-SDV, de 5 µ,  $10^3$  Å así como  $10^5$  Å y  $10^6$  Å con cada vez ID 8,0 mm x 300 mm (columnas de la firma Polymer Standards Service; detección mediante el refractómetro diferencial Shodex R171). El caudal de flujo fue de 1,0 ml por minuto. La calibración tuvo lugar contra un estándar PMMA (calibración por polimetilmetacrilato).

#### Contenido en sustancias sólidas (método de medición H)

El contenido en sustancias sólidas es la masa de la proporción de componentes no evaporables en una solución de polímeros. Se determina gravimétricamente determinando el peso neto de la solución, evaporando a continuación durante dos horas a 120 °C en la estufa de secaje los componentes evaporables y volviendo a pesar el residuo.

#### Ensayo del gancho de pared (método de medición I):

La figura 10 muestra la obtención de las capas adhesivas por contacto de poliácrlato (capa A y/o C). Una muestra de ensayo (3.1) fijada entre dos placas de acero pulido (3.2) del tamaño de 30 mm x 30 mm se comprime durante 1 minuto con 0,9 kN (fuerza P). A continuación se atornilla un brazo de palanca de 9 cm de longitud (3.3) en la placa de acero más alta y a continuación se carga ésta con un peso de 1000 g (3.4). Hay que tener cuidado que el tiempo entre la compresión y la carga no sea mayor de dos minutos ( $t \leq 2$  minutos).

Se mide el tiempo de espera, es decir el tiempo entre el colgado y la caída de la muestra. Como resultado se calcula el tiempo de espera en minutos como valor medio de una determinación triple. El clima de ensayo es de 23 °C ± 1°C y 50% de h.r., ± 5% de h.r. (h.r. = humedad relativa).

Se midió cada vez la cara abierta y la cara cubierta.

Tabla 1

Conversión en grupos del tipo X Grupos funcionales del tipo Z	-NCO	-CNR <sup>a</sup> R <sup>b</sup>	-CR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> -N (nitreno)	-CO <sub>2</sub> H	R-SH	R-OH	-RHO	-CR <sup>a</sup> R <sup>b</sup> · (radical)
-NHCO <sub>2</sub> R <sup>1</sup>	X	X						
-NH(C=O)NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	X	X						
-SO <sub>2</sub> N <sub>3</sub>			X					
-CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				X				
R-S(C=O)CH <sub>3</sub>					X			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R-O-C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \text{ H} \end{array}$						X		
-Oxazolina				X				
-O- y S-acetato							X	
-PI								X

5

10



Grupos funcionales del tipo X	Grupos funcionales del tipo Y	$-CR^3=CH^5R^6$	$-C(=O)CR^4=CR^5R^6$	$-OCR^3=CR^2R^3$	$-CR^3=CH^5R^6$	$-C(=O)R^3$	$-CO_2H$	$-C(=O)-O-C(=O)R^3$	Anhídrido de ácido cíclico	$-CR^3R^4 \cdot$ (Radical)	$-C\equiv CR^3$	$-CR^3R^4-N$ (Nitreno)	$-CR^3R^4H$
$-CR^1=CR^2R^3$		X	X	X	X	X	X			X		X	X
$-OCR^1=CR^2R^3$		X	X	X						X		X	X
$-CR^1-CR^2R^3$					X	X	X				X		
$-NCO$			X	X	X								
$-NR^1R^2$		X	X					X	X				
$-N_3$		X	X										
$-OH$						X	X	X	X				
$-SH$						X		X	X				
$-C(=O)R^1$													
$-CO_2H$									X				
$-C(=O)-O-C(=O)R^1$									X				
Anhídrido de ácido cíclico													
$\cdot CR^1R^2 \cdot$ (Radical)		X	X							X		X	X
$\cdot CR^1R^2 \cdot N$ (Nitreno)		X	X									X	X
$-CR^5R^6H$		X	X									X	X
Oxazolona												X	X

Tabla 2

## Ejemplos

### Procedimiento nº 1: Obtención de partículas de polímero funcionalizadas mediante polimerización en em

5 En un reactor de vidrio de 2 litros se añaden a la fase acuosa de 1 a 5% en peso de emulsionante (referido sobre el agua) y se agita de cinco a diez minutos, hasta que se forma una solución transparente y la espuma ha desaparecido. A continuación se añadieron de 0,1 a 0,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio (NaPS) como iniciador, y 5,0 a 6,0 ppm de bicarbonato de sodio como tampón. A continuación se añadieron de 15 a 50% en peso de una solución de monómeros y se agitó el tiempo necesario para comprobar que no existía ninguna separación de fases. La mezcla de monómeros consistió en el 60 hasta el 100% en peso de un monómero base y del 0 hasta el 40% en peso de un monómero funcional para la reticulación, así como del 0 hasta el 40% en peso de un di o triacrilato para la reticulación de las partículas. La temperatura de la camisa del reactor se ajustó a 80 °C y la emulsión se agitó a una velocidad del agitador de 200 revoluciones/minuto. La duración de la polimerización fué de ocho horas, después de lo cual las partículas después de enfriar y sin ninguna otra operación pueden emplearse como reticuladores.

### Procedimiento 2: obtención de las partículas funcionalizadas núcleo-concha

20 En el caso de la obtención de las partículas núcleo-concha se trata de un procedimiento de dos pasos en un mismo recipiente, en donde el núcleo se obtiene en un procedimiento discontinuo y la concha se obtiene en un procedimiento semidiscontinuo. Después de la obtención de la semilla (núcleo), la concentración del emulsionante [E] debe ser inferior a la de la CMC (concentración crítica de formación de micelas), para evitar la nucleación de partículas de segunda, con lo cual resultaría una distribución bimodal por tamaños de partículas o respectivamente polimodal, y la obtención de las partículas núcleo-concha no podría garantizarse. Por este motivo la mezcla de monómeros/concha se añade lentamente con el fin de tener una pequeña concentración de emulsionante y de que las partículas de látex de siembra ya hinchadas con monómeros, no formen una separación de fases. Además, el iniciador, el emulsionante, y el tampón deben adicionalmente añadirse en la obtención de la concha para garantizar un proceso estable (ninguna nucleación de segundas partículas, ninguna separación de fases y ninguna sedimentación de las partículas de polímero). La semilla se obtuvo de acuerdo con el procedimiento 1. Igualmente de acuerdo con este procedimiento se determinó mediante la fórmula 1 la cantidad crítica de emulsionante correspondiente [E], en la cual la nucleación de segundas partículas está excluida.

$$35 \quad [E] \leq \frac{6m_s}{N_a a_e p_s d_s V_r} \frac{\rho_p v t}{m_s} \left( \frac{\rho_p v t}{m_s} + 1 \right)^{2/3} + CMC$$

en donde:

$m_s$  : masa del polímero dispersado  
 $N_a$  : constante de Avogadro  
 $a_e$  : superficie que ocupa una molécula de emulsionante en la adsorción  
 $p_s$  : densidad del polímero  
 $d_s$  : diámetro de las partículas de siembra  
 $V_r$  : volumen del reactor  
 $v$  : velocidad de llegada  
 $t$  : tiempo de afluencia

45 Para la dispersión de las partículas de siembra se añadieron a una velocidad determinada gota a gota y por separado, por una parte el emulsionante, el tampón, el iniciador y el agua, y por otra parte, la mezcla de monómeros. La velocidad de la adición gota a gota de la mezcla emulsionante fue de 2 ml/minuto y la de la mezcla de monómeros 1,5 ml/minuto. El motivo de las diferentes velocidades de adición gota a gota está en que la mezcla del emulsionante sobrepasa en cantidad a la mezcla de monómeros y que siempre debe estar presente suficiente emulsionante para estabilizar las partículas en crecimiento y por ello evitar una coagulación. A la vista de la fórmula para el cálculo de la concentración crítica de emulsionante se calcula una concentración de  $[E] \leq 0,03$  mmoles/litro (~ 2,4 g en 300 ml de volumen de reacción) a una velocidad de adición gota a gota de  $v = 2$  ml/minuto, un tiempo de adición  $t$  gota a gota de 125 minutos y una CMC de 10 mmoles/litro

### Ejemplo de partículas de sustancias de carga funcionalizadas orgánicas F1-F12

60 Las partículas se obtuvieron según el procedimiento 1, en donde el dato exacto de las cantidades figura en la tabla 3. Para los ejemplos F1 a F2 se emplearon los siguientes productos químicos: acrilato de metilo (MA, FLUKA CHEMIE GMBH), metacrilato de metilo (MMA, FLUKA CHEMIE GMBH), acrilato de isobornilo (IBOA, FLUKA CHEMIE GMBH), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA, UCB-CHEMIE), triacrilato de trimetilol propano (TMPTA, RÖHM GMBH), metacrilato de hidróxipropilo (HPMA, RÖHM GMBH), acrilato de benzoína, acrilato de benzofenona (Ebecryl P36™, UCB-CHEMIE), peroxodisulfato de sodio (NaPS, MERCK), bicarbonato de sodio (MERCK), dodecilsulfato de sodio (SDS, MERCK), Hitenol BC 10 (sulfato de  $\alpha$ -sulfo, $\omega$ -[1-[(nonilfenoxi)metil]-2-(2-propeniloxi)epoxi]-poli-(oxi-1,2-etanodiol)-amonio, DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.).

5 **Tabla 3 :**

Receta	F1	F2	F3	F4	F5	F6
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
MA	0	40,00	35,00	0	0	0
MMA	50	0	0	47,50	45,00	40,00
TMPTA	0	5,00	5,00	0	0	0
Acrilato de benzofenona	0	5,00	10,00	2,50	5,00	10,00
NaPS	0,44	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
NaHCO <sub>3</sub>	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
SDS	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
H <sub>2</sub> O	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00

Receta	F7	F8	F9	F10	F11	F12
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
MMA	4800	20,00	40,00	37,50	40,00	37,50
IBOA	3,00	1,25	0	0	0	0
DPGDA	6,00	1,25	0	0	0	0
Acrilato de benzoína	3,00	2,00	0	0	0	0
HPMA	0	0	10,00	12,50	10,00	12,50
NaPS	0,06	0,3	0,46	0,46	0,46	0,46
NaHCO <sub>3</sub>	0,07	0,07	0,14	0,14	0,14	0,14
SDS	7,50	2,50	5,00	5,00	0	0
Hitenol BC 10	0	0	0	0	9,3	9,3
H <sub>2</sub> O	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00	250,00

- 10 Se obtuvieron dispersiones estables, y el diámetro de las partículas fue en todas las sustancias de carga entre 30 y 55 nanómetros, y la determinación se efectuó mediante dispersión dinámica de la luz.

Ejemplo F13-F14. Obtención de partículas núcleo-concha

- 15 Las partículas núcleo-concha se obtuvieron según el procedimiento 2, en donde los datos de las cantidades exactas están consignados en la tabla 4.

20

**Tabla 4:**

	F13		F14	
	Núcleo 1	Concha 1	Núcleo 2	Concha 2
	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]	Masa [g]
MMA	50,00	30,00	20,00	18,00
IBOA	0	0	1,25	0
DPGDA	0	0	1,25	0
Acrilato de benzofenona	0	3,30	0	0
Acrilato de benzoína	0	0	0	2,00
NaPS	0,46	0,46	0,23	0,23
NaHCO <sub>3</sub>	0,14	0,14	0,07	0,07
SDS	5,00	2,20	2,50	2,50
H <sub>2</sub> O	250,00	250,00	250,00	250,00

Mediante la determinación del tamaño de las partículas mediante la difusión dinámica de la luz se puede determinar a base del diámetro de las partículas núcleo y de las partículas núcleo-concha, el crecimiento real del volumen que

tiene lugar en la obtención de las partículas de núcleo-concha. El crecimiento teórico del volumen puede determinarse con ayuda de la masa molar de los monómeros, su densidad y el número de partículas de látex.

5

Tabla 5

Estructura	d (medido) [nm]	d (calculado) [nm]
Núcleo 1	31,0	---
Núcleo-concha 1	35,9	35,5
Núcleo 2	37,0	---
Núcleo-concha 2	42,9	43,2

Procedimiento 3: Obtención del adhesivo por contacto modificado en solución y muestra de laboratorio

10

A una dispersión de polímeros con un contenido en sólidos entre 40 y 60 % en peso se añadieron las cantidades correspondientes de dispersión de resina, agentes contra el envejecimiento, sustancias de carga orgánicas funcionalizadas (presentes como dispersión) y en caso necesario, reactivos adicionales de reticulación, y la mezcla se homogeneizó con un agitador. Parcialmente se añadieron también otras cantidades de agua para ajustar una viscosidad adecuada al frote del tipo de aplicación elegido. A continuación se aplicó la mezcla con una rasqueta sobre un soporte (lámina, papel), con una aplicación determinada de masa (peso de masa por superficie), y la muestra de laboratorio se secó a temperatura elevada en la estufa de secado.

15

Ejemplos de masa adhesiva en dispersión D1-D10

20

A la masa adhesiva en dispersión Primal 83-B de ROHM & HAAS se añadieron según el procedimiento 3 las nanopartículas orgánicas funcionalizadas como reticuladores, en donde la concentración de la sustancia de carga fue de 1,5 y 10 % en peso. El contenido en sólidos fue del 50% y se prepararon muestras de laboratorio con una aplicación de masa de 50 g/m<sup>2</sup> sobre una lámina de PET de 25 µm de grueso (LAUFENBERG GMBH). Las muestras de laboratorio se reticularon a continuación mediante irradiación con rayos UV con una producción de 50 mJ/cm<sup>2</sup> (irradiador de mercurio a baja presión, ELTOSCH GMBH) y las propiedades técnicas de pegado como los tiempos de espera del cizallamiento y la fuerza de adhesión sobre acero fueron medidas según el método de medición B1 y C (ver tabla 6).

25

30

Tabla 6: fuerza adhesiva sobre acero en [N/cm], SSZ: duración del cizallamiento en [minutos]

Concentración de partículas [% en peso]	Medición	Tipo de partículas/masa adhesiva													
		Ninguna Partícula	F1/D1	F2/D2	F3/D3	F4/D4	F5/D5	F6/D6	F7/D7	F8/D8	F13/D9	F14/D10			
0	KK	1,56	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
0	SSZ	316	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
1	KK	---	1,50	1,55	1,42	1,38	1,39	1,66	1,32	1,24	1,49	1,51	---	---	---
1	SSZ	---	384	560	574	9079	6281	>1000	996	1058	640	2832	---	---	---
5	KK	---	1,33	1,44	1,41	1,10	1,15	1,21	1,16	1,12	1,49	1,48	---	---	---
5	SSZ	---	401	1230	1309	5482	>1000	>1000	1699	1954	2004	4905	---	---	---
10	KK	---	1,18	1,02	1,15	0,46	0,12	0,09	1,01	0,96	1,11	1,15	---	---	---
10	SSZ	---	408	5601	5021	4146	5071	>1000	2110	2356	3985	3675	---	---	---

Tabla 7: KK: fuerza adhesiva sobre acero en [N/cm], MSW: recorrido de micro cizallamiento en [µm]

Concentración de partículas [% en peso]	Medición	Tipo de partículas/masa adhesiva										
		Comparación 1 IcapLink X 5	Comparación 2 Epocros WS-700	F9/D11	F10/D12	F11/D13	F12/D14	Epocros K2020/D15	Epocros K2030/D16			
1	KK	3,3	3,5	3,7	3,4	3,6	3,3	4,1	3,4	---	---	
1	MSW	80	500	66	60	72	58	81	88	---	---	
2,5	KK	---	---	3,2	2,9	3,2	2,9	3,6	3,2	---	---	
2,5	MSW	---	---	54	44	56	42	52	45	---	---	

Ejemplos de masa adhesiva en dispersión D11-D16

A la masa adhesiva en dispersión Robond PS-8120 (ROHM & HAAS) con 30% en peso de resina adhesiva Snowtack SE 780 G (ROHM & HAAS), se añadieron según el procedimiento 3, las nanopartículas orgánicas funcionalizadas como reticulador (F9 a F12, así como Epocros K2020 E y Epocros K2030 E (NIPPON SHOKUBAI), en donde la concentración de la sustancia de carga fue del 1 y del 2,5% en peso. En los reticuladores F9 a F12 se añadió todavía como formador de puentes entre el polímero y las nanopartículas orgánicas, un 0,8% en peso del isocianato bloqueado IcapLink X5 (ICAP-SIRA). Como muestra de comparación se mezclaron las correspondientes masas adhesivas en dispersión todavía solamente con IcapLink X5, el cual por sí mismo puede experimentar también a una reticulación, así como el reticulador Epocros WS-700, el cual es una forma soluble en agua del Epocros K2020 E y no tiene ninguna morfología de partícula. El contenido en sólidos fue del 50% y se prepararon muestras de laboratorio con una aplicación de masa de 50 g/m<sup>2</sup> sobre una lámina PET de 25 µm de grueso (LAUFENBERG GMBH), y a continuación se secó durante 5 minutos a 105 °C. Las propiedades técnicas adhesivas como el recorrido de microcizallamiento y la fuerza adhesiva sobre acero, se determinaron según el método de medición C y D (ver tabla 7).

Obtención de los polímeros de partida para los ejemplos PSA B1 a B10

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros investigados se obtienen convencionalmente mediante una polimerización de radicales libres en solución.

Polímero base P1

Un reactor para polimerizaciones convencionales de radicales, se cargó con 45 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 45 kg de acrilato de n-butilo, 5 kg de acrilato de metilo, 5 kg de ácido acrílico y 66 kg de acetona/isopropanol (92,5: 7,5). Después de 45 minutos de borboteo de nitrógeno gas con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 50 g de AIBN (2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo), Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación se calentó el baño externo de calefacción a 75 °C y la reacción se efectuó de forma constante a esta temperatura externa. Después de 1 hora se añadieron de nuevo 50 g de AIBN y después de 4 horas se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol.

Después de 5 así como después de 7 horas, se reinició la reacción con 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)-peroxidicarbonato (Perkadox<sup>®</sup> 16, AKZO NOBEL). Después de 22 horas de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. La producción de poliacrilato fue del 99,6%, un valor K de 59, un contenido de sólidos de 54%, un peso molecular medio de  $M_w = 557,000$  g/mol, y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 7,6.

Polímero base P2

Un reactor para polimerizaciones radicales convencional, se cargó con 47,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 46,5 kg de acrilato de n-butilo, 5 kg de ácido acrílico, 150 g de tritocarbonato de dibenzoilo y 66 kg de acetona. Después de 45 minutos de borboteo nitrógeno gas con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 50 g de AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación se calentó el baño de calefacción exterior a 75 °C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora se añadieron de nuevo 50 g de AIBN. Después de 4 horas se diluyó con 10 kilos de acetona. Después de 5 y después de 7 horas se efectuó una adición cada vez de 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo). Después de 22 horas de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente.

La producción de poliacrilato fue del 99,5%, un valor K de 41,9, un contenido de sólidos del 56,5%, un peso molecular medio de  $M_w = 367,000$  g/mol, y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 2,8.

Polímero base P3

Analogamente al ejemplo P1 se polimerizaron 68 kilos de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kilos de acrilato de metilo y 7 kg de ácido acrílico en 66 kg de acetona/isopropanol (92,5: 7,5).

La producción de poliacrilato fue del 99,7% con un valor K de 51, un contenido en sólidos del 55,0%, un peso molecular medio de  $M_w = 657,000$  g/mol, y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 8,2.

Procedimiento 4: Concentración/obtención del adhesivo por contacto por fusión

Los copolímeros de acrilato (polímero base P1 a P3) se liberaron del disolvente en gran medida mediante una extrusora de un helicoide (extrusora de concentración, Berstorff GmbH, Alemania) (contenido en disolvente residual  $\leq 0,3$  % en peso; comparar con los ejemplos aislados). Como ejemplo, se dan aquí los parámetros de la concentración del polímero base P1. El número de revoluciones del helicoide fue de 150 r.p.m., la corriente del motor fue de 15 A, y se obtuvo un rendimiento de 58,0 kilos de líquido/hora. Para la concentración se aplicó un vacío en 3 diferentes domos. Los vacíos fueron en cada caso entre 20 mbars y 300 mbars. La temperatura

de salida del hotmelt concentrado está aproximadamente en los 115 °C. El contenido en sólidos fue en este paso de concentración, del 99,8%.

#### Procedimiento 5: Obtención del adhesivo por contacto por fusión modificado y soportes viscoelásticos

5 Los adhesivos por contacto por fusión de acrilato obtenidos según el procedimiento 1 más arriba descrito fueron promovidos directamente a una extrusora de doble helicoide en conexión WELDING (welding Engineers, Orlando, USA; Model 30 MM DWD; diámetro del helicoide 30 mm, longitud del helicoide 1 = 1258 mm; longitud del helicoide 2 = 1081 milímetros; 3 zonas). Mediante un sistema de dosificación de sólidos se añadió la resina Dertophene® T110 (DRT RESINS) en la zona 1, y se mezcló homogéneamente. En la masa para los ejemplos MT 1 al MT 7 no se añadió ninguna resina. En los ejemplos MT 3, MT 4 y MT 5 se añadió mediante el sistema de dosificación de sólidos los correspondientes suplementos, y se mezcló homogéneamente. Como ejemplo se exponen aquí los parámetros para la composición de la resina con el polímero base P1. El número de revoluciones por minuto fue de 451 r.p.m., la corriente del motor 42 A, se obtuvo un rendimiento de 30,1 kilos/hora. Las temperaturas de las zonas 1 y 2 fueron en cada caso de 105 °C, la temperatura de fusión en la zona 1 fue de 117 °C y la temperatura de la masa a la salida (zona 3) fue de 100 °C.

#### Procedimiento 6: Obtención de cintas adhesivas según la invención, y mezclado con las partículas funcionalizadas que sirven como reticulador (como dispersión) y recubrimiento

20 Los adhesivos por contacto por fusión de acrilato obtenidos según los procedimientos 4-5 se fundieron en una extrusora de alimentación (extrusora de alimentación de un helicoide de la firma TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y con esta masa fundida de polímeros se alimentó una extrusora de doble helicoide (firma LEISTRITZ, Alemania, respectivamente LSM 30/34. El agregado se calienta eléctricamente desde fuera y mediante diferentes sopladores es enfriado con aire y está diseñado de tal forma que en una buena distribución del sistema reticulador-acelerador en la matriz del polímero simultáneamente se garantiza un corto tiempo de espera de la masa adhesiva en la extrusora. Para ello se colocan las ondas de mezcla de la extrusora de doble helicoide de tal manera que se alternan los elementos suministrados y mezclados. La adición del reticulador correspondiente tiene lugar con un equipo de dosificación adecuado eventualmente en varios lugares (figura 8: puntos de dosificación 25 1.1 y 1.2, en donde además 1.3 = extrusora de doble helicoide, BW = rodillos de banda; RW = rodillos rascadores de un dispositivo aplicador de dos rodillos; este último representado aquí solamente como ejemplo, sin pretender ninguna limitación), y eventualmente mediante el empleo de medios dosificadores en las zonas de alimentación sin presión de la extrusora de doble helicoide.

35 Después de la salida de la extrusora de doble helicoide de la masa adhesiva ya compuesta, es decir con el sistema reticulador mezclado (salida: tobera redonda de 5 mm de diámetro), tiene lugar el recubrimiento según la figura 8 sobre el material de soporte en forma de una banda. El tiempo transcurrido entre la adición del sistema reticulador hasta el formado o respectivamente el recubrimiento, recibe el nombre de tiempo de procesado. El tiempo de procesado da el espacio de tiempo en el cual la masa adhesiva o respectivamente la capa de soporte viscoelástica mezclada con el sistema reticulador puede ser recubierta con una buena imagen óptica de la retícula (exenta de gel, exenta de motas). El recubrimiento tiene lugar con velocidades de la banda entre 1 m/minuto y 20 m/minuto, el rodillo rascador (RW) del dispositivo de aplicación de 2 rodillos no se puso en funcionamiento.

45 En los siguientes ejemplos y en las tablas 8 hasta la 10, las formulaciones empleadas, los parámetros de obtención y las propiedades obtenidas, se describen con más detalle.

#### Ejemplos B1 hasta B3

50 El polímero base P1 se polimeriza según el procedimiento de polimerización descrito, se concentra según el procedimiento 4 (contenido de sólidos 99,8%) y a continuación se mezclan según el procedimiento 5 con la resina Dertophene® T110 (DRT RESINS). Esta masa fundida en caliente de acrilato modificada con resina se compuso según el procedimiento 6 en continuo, con las dispersiones de sustancias de carga F4 a F6.

55 Descripción detallada: En la extrusora de doble helicoide descrita en el procedimiento 6, se mezcló una corriente de la masa total compuesta de 70 partes de polímero P1 y 30 partes de resina Dertophene® T110 de 533,3 g minuto (esto corresponde a 373 gramos de polímero puro por minuto) con 3,73 g/minuto de las dispersiones de sustancias de carga (esto corresponde al 1% en peso de polímero). Los parámetros del proceso están compendiados en la tabla 8.

60 El tiempo de procesado del compuesto terminado fue mayor de 7 minutos con una temperatura media de la masa de 125 °C después de abandonar la extrusora de doble helicoide LEISTRITZ. El recubrimiento tuvo lugar con un dispositivo de aplicación de 2 cilindros según la figura 8 a temperaturas de la superficie de los cilindros cada vez de 100 °C y una aplicación de la masa de 86 g/m<sup>2</sup> sobre una lámina de PET de 23 µm. Todas las muestras fueron todavía irradiadas, dado que contenían una sustancia de carga activable por UV (partículas de látex con acrilato de benzofenona), con un irradiador de UV de mercurio de media presión, conectado posteriormente (rendimiento 30-65 160 W/cm, e inertizado con N<sub>2</sub>, ADPHOS-ELTOSCH). En estos ejemplos se irradió con 50 W/cm.

Los datos técnicos de pegado de los ejemplos B1 hasta el B3 están compendiados en la tabla 9. Con este ejemplo se muestra que pueden ser obtenidas cintas adhesivas de gran rendimiento, las cuales se caracterizan entre otras cosas por unas buenas fuerzas adhesivas sobre substratos polares y no polares (acero y polietileno) y buenas propiedades cohesivas, también bajo la influencia de la temperatura.

5

#### Ejemplos B4 hasta B6

El polímero base P2 concentrado según el procedimiento 4 y mezclado con resina Dertophene® T110 según el procedimiento 5 (proporción de disolvente residual: 0,1% en peso) se compuso y se recubrió análogamente al ejemplo B1 según el procedimiento 6 en la extrusionadora de doble helicoide con las dispersiones de sustancias de carga F4 a F6. A diferencia del procedimiento 2 se incorporó además de la sustancia de carga, creta Mikrosöh® 40 para lo cual se adecuaron correspondientemente las geometrías de los helicoides de mezclado de la extrusionadora de doble helicoide utilizada.

Análogamente a los ejemplos B1 a B3 se añadió el 1,5% en peso de partículas de látex multifuncionales F4 a F6 (referido al copolímero de acrilato) según el procedimiento 6. El número de revoluciones de la extrusionadora de doble helicoide LEISTRITZ fue de 125 revoluciones por minuto, y el rendimiento de la masa, de 16,4 kilos/hora. El tiempo de procesado fue mayor de 7 minutos a una temperatura efectiva de la masa de aproximadamente 110 °C después de abandonar la extrusionadora. Mediante la adición de creta como sustancia de carga la temperatura media de la masa subió a 117 °C. Por medio de un dispositivo de aplicación a base de rodillos, según la figura 1, se recubrió con una cantidad de masa de 101 g/m<sup>2</sup> sobre una lámina de PET de 23 µm. La masa adhesiva se irradió a continuación con una dosis de UV de 100 W/cm.

Los datos técnicos de pegado están compendiados en la tabla 9.

25

#### Ejemplos B7 a B9

La polimerización del polímero empleado P3, la concentración, la mezcla con resina y el procesado del sistema reticulador-acelerador y el recubrimiento tuvo lugar en esencia, como se ha descrito en el ejemplo 1. Se añadió 0,5% en peso de partículas de látex multifuncionales F4 a F6 (referido al copolímero de acrilato).

La temperatura media de la masa después de salir de la extrusionadora de composición, fue una temperatura de aproximadamente 110 °C. La masa adhesiva se irradió con una dosis UV de 50 W/cm.

Otros detalles de los parámetros ajustados del proceso se encuentran en la tabla 8 y para los resultados técnicos de pegado, en la tabla 9.

#### Ejemplo B10 (ejemplo comparativo)

La polimerización del polímero empleado P1, la concentración, la mezcla con la resina, el procesado del componente reticulador (partículas de látex) y el recubrimiento, tienen lugar como se ha descrito esencialmente en el ejemplo 1, pero con la siguiente variación:

La sustancia de carga F1 aquí utilizada no posee ningún grupo funcional, que sea capaz de la reticulación con el ácido acrílico en el polímero P1.

Se añadió el 1 % en peso de partículas de sustancia de carga y la masa adhesiva se irradió a continuación igualmente con una dosis UV de 50 W/centímetro.

Los recorridos de cizallamiento medidos según el método de medición D "Recorrido de microcizallamiento" se midieron después de 25 días de almacenamiento a temperatura ambiente resultando ser mayores de 2000 µm, el componente elástico fue del 0 %, lo cual significa que no tuvo lugar ninguna reticulación, o bien una reticulación sin ningún valor.

#### Repetición de las mediciones después de almacenamiento a temperatura:

Esta muestra de cinta adhesiva no reticuló ni después de un almacenamiento de 3 meses a 70 °C, ni después de un almacenamiento de una hora a 140 °C en una estufa de calefacción. Se midió después de estos almacenamientos, de nuevo con el método de medición D, el "microrrecorrido de cizallamiento", determinándose que los tramos de cizallamiento eran mayores de 2000 µm. Debido a la no aparición de reticulación no se efectuaron más ensayos técnicos de pegado.

Otros detalles de los parámetros ajustados del proceso figuran en la tabla 8 en la línea B10.

Cuando se emplean nanopartículas orgánicas funcionales según la invención, la reacción de reticulación transcurre mediante los grupos funcionales de poliácridato solamente después de la conversión de los grupos funcionales de las



partículas mediante la irradiación UV, en donde ésta transcurre también sin aportación de calor en condiciones normales (temperatura ambiente). Por regla general, después del tiempo de almacenamiento de 5 días hasta 14 días, la reacción de reticulación está tan completada que se tiene una cinta adhesiva funcional o respectivamente una capa de soporte funcional. El estado de reticulación final y con ello la cohesión final de la masa se alcanzan después de la elección de la dosis de UV después de un almacenamiento de varios minutos hasta 100 días, de forma ventajosa desde varios minutos hasta 14 días de almacenamiento a temperatura ambiente; con una temperatura mayor de almacenamiento, cabe suponer que se alcanzan antes.

Mediante la reticulación se aumenta la cohesión de la masa adhesiva y con ello también la resistencia al cizallamiento. Estos grupos son según ya es conocido, muy estables. Esto hace posible una alta estabilidad al envejecimiento y una estabilidad térmica de las cintas autoadhesivas.

Por otro lado, la consideración del ejemplo comparativo B10, muestra que la reticulación no se lleva a cabo cuando en lugar de nanopartículas orgánicas funcionalizadas según la invención se emplean nanopartículas no funcionalizadas, a pesar de ello no se emplea ningún otro reticulador, y la masa se irradia a continuación con radiación UV.

Tabla 8: Parámetros del proceso

Ejemplo/ Substancia de carga	Polímero base		Composición según el procedimiento 2	Parámetros del procedimiento													
	Polímero	Valor K		Rendimiento de la masa total DSE [kg/h]	Número de revoluciones DSE [l/minuto]	Consumo de corriente nominal DSE [A]	Presión de salida DSE [bars]	Temperatura de la masa según DSE [°C]	Cilindro de rascado RW	Rodillo de recu- brimiento BW	Duración del procesado [minutos]						
[ ]	[ ]	[ ]	Proporción de substancias añadidas														
B1/F4	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	32,0	110	15	10	125	100	100	mayor de 7						
B2/F5	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	32,0	110	15	10	120	100	100	mayor de 7						
B3/F6	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	32,0	110	15	10	118	100	100	mayor de 7						
B4/F4	P2	41,9	49 partes de polímero P2 + 21 partes de resina DT 110 + 30 partes de creta Mikrosóhl® 40	16,0	125	10	9	115	100	100	mayor de 7						
B5/F4	P2	41,9	70 partes de polímero P2 + 30 partes de resina DT 110	16,4	125	7	5	108	100	100	mayor de 7						
B6/F6	P2	41,9	70 partes de polímero P2 + 30 partes de resina DT 110	16,4	125	7	6	109	100	100	mayor de 7						
B7/F4	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	12,0	110	8	10	110	100	100	mayor de 7						
B8/F5	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	12,0	110	8	10	111	100	100	mayor de 7						

B9/F6	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	12,0	110	8	10	113	100	100	mayor de 7
B10/F1	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	32,0	110	15	10	125	100	100	mayor de 7

Tabla 9: Resultados técnicos de pegado

Ejemplo/ Substancia de carga [ ]	Polímero base		Procedimiento de composición 2	Propiedades técnicas de pegado después de un almacenamiento de la muestra de 25 días a temperatura ambiente						
	Polímero [ ]	Valor K [ ]		Proporciones de substancias Añadidas	Lámina soporte [ ]	Masa aplicada [g/m <sup>2</sup> ]	Fuerza adhesiva acero [N/cm]	Fuerza adhesiva PE [N/cm]	Tiempo de espera del cizallamiento 10 N 23°C [min]	Tiempo de espera del cizallamiento 10 N 70°C [min]
B1/F4	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	86	9,8	4,6	1600	15	512/67
B2/F5	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	85	8,5	3,4	> 10000	80	160/75
B3/F6	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	86	8,1	2,5	> 10000	560	70/90
B4/F4	P2	41,9	49 partes de polímero P3 + 21 partes de resina DT 110 + 30 partes de creta Mikrosöh®40	Lámina PET de 23 µm	98	8,5	2,9	3800	280	230/73
B5/F4	P2	41,9	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	100	9,8	3,1	1700	200	350/70
B6/F6	P2	41,9	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	101	7,3	1,2	> 10000	4200	50/92
B7/F4	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	101	Los ensayos no son posibles La formulación no está reticulada				Mayor de 2000/0
B8/F5	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	105	9,5	2,2	1200	12	960/72
B9/F6	P3	69,5	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	102	8,6	2,1	> 10.000	5670	220/88
B10/F1	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Lámina PET de 23 µm	85	Los ensayos no son posibles La formulación no está reticulada				Mayor de 2000/0
Fuerza adhesiva acero / PE = método de medición B1, MSW = microrecorrido de cizallamiento = método de medición D,				Tiempo de espera de cizallamiento = método de medición C, DT 110 = Dertophene® T110						

Ejemplos de soportes viscoelásticos y construcciones de tres capas

#### I. Obtención de la masa adhesiva por contacto

5

##### Adhesivo por contacto de poliacrilato 1 (PA1):

Un reactor de vidrio de 100 litros para la polimerización convencional de radicales, se cargó con 2,8 kilos de ácido acrílico, 8,0 kilos de acrilato de metilo, 29,2 kilos de acrilato de 2-etilhexilo y 20,0 kilos de acetona/isopropanol (95:5). Después de pasar nitrógeno gas durante 45 minutos con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 20 g de AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación el baño calefactor externo se calentó a 75 °C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura externa. Después de 1 hora de reacción se añadieron de nuevo 20 g de AIBN. Después de 4 y 8 horas se diluyó cada vez con 10,0 kilos de una mezcla de acetona/isopropanol (95:5). Para la reducción de los iniciadores residuales se añadieron después de 8 y después de 10 horas, cada vez 60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo). La reacción se interrumpió después de 24 horas de duración y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se mezcló el poliacrilato con 0,4% en peso de acetilacetato de aluminio (III) (solución al 3% en isopropanol), se diluyó hasta un contenido en sólidos del 30% con isopropanol, y a continuación se recubrió con la solución una lámina de separación siliconada (poliéster de 50 µm) (velocidad de recubrimiento 2,5 m/minuto, canal de secaje 15 m, zona 1 de temperaturas: 40 °C, zona 2 de temperaturas: 70 °C, zona 3 de temperaturas 95 °C, zona 4 de temperaturas 105 °C), y la aplicación de masa fue de 50 g/m<sup>2</sup>.

#### II. Obtención del soporte viscoelástico

##### Obtención de los polímeros de partida para el soporte viscoelástico de los ejemplos VT 1 a 5

25

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros investigados se obtienen convencionalmente mediante una polimerización en solución de radicales libres.

##### Polímero base HPT 1

30

Un reactor convencional para polimerizaciones de radicales se cargó con 40 kilos de acrilato de 2-etilhexilo, 40 kilos de acrilato de n-butilo, 15 kilos de acrilato de metilo, 5 kilos de ácido acrílico y 60 kilos de acetona/isopropanol (95:5). Después de 45 minutos de borboteo nitrógeno gas con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 40 g de AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación se calentó el baño calefactor externo a 75 °C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora se añadieron de nuevo 60 g de AIBN y después de 4 horas se diluyó con 14 kilos de una mezcla de acetona/isopropanol. Después de 5 así como después de 7 horas se inició cada vez con 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo) (Perkadox<sup>®</sup> 16, AKZO NOBEL). Después de 22 horas de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tuvo un valor K de 57, un contenido en sólidos de 54,6%, un peso molecular medio de Mw = 714.000 gramos/mol, y una polidispersión PD (Mw/Mn) = 7,6.

40

##### Polímero base HPT 2

Un reactor convencional para polimerizaciones de radicales se cargó con 65 kilos de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kilos de acrilato de *terc*-butilo, 5 kilos de ácido acrílico, 100 g del éster bencílico del ácido ditiobenzoico y 67 kilos de acetona. Después de 45 minutos de borboteo nitrógeno gas con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 50 g de AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación se calentó el baño calefactor externo a 75 °C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora se añadieron de nuevo 50 g de AIBN. Después de 4 horas se diluyó con 10 kilos de acetona. Después de 5 y después de 7 horas se añadieron cada vez 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo) (Perkadox<sup>®</sup> 16, AKZO NOBEL). Después de 22 horas de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente.

50

El valor K del poliacrilato fue de 49,2, el contenido en sólidos de 54,6%, el peso molecular medio Mw = 379.000 gramos/mol, y la polidispersión PD (Mw/Mn) = 3,1.

55

##### Polímero base HPT3

Un reactor convencional para polimerizaciones de radicales se cargó con 68 kilos de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kilos de acrilato de metilo, 7 kilos de ácido acrílico, y 66 kilos de acetona/ isopropanol (95:5). Después de 45 minutos de borboteo nitrógeno gas con agitación se calentó el reactor a 58 °C y se añadieron 40 g de AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64, DUPONT). A continuación se calentó el baño calefactor externo a 75 °C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora se añadieron de nuevo 60 g de AIBN. Después de 4 horas se diluyó con 20 kilos de acetona/isopropanol (95:5). Después de 5 y después de 7 horas se añadieron cada vez 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo) (Perkadox<sup>®</sup> 16, AKZO NOBEL). Después de 22 horas de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente.

65

El valor K del poliacrilato fue de 55, el contenido en sólidos de 55%, el peso molecular medio  $M_w = 579.000$  gramos/mol, y la polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 7,9 .

#### Concentración y composición de los polímeros base HPT 1 al HPT 3 para el soporte viscoelástico

5 Los polímeros de acrilato HPT 1 al HPT 3 se liberaron de los disolventes de manera análoga al procedimiento 4, y eventualmente a continuación se mezclaron, análogamente al procedimiento 5, con sustancias aditivas, véanse los ejemplos individuales.

#### Procedimiento 7. Obtención de la formación de 3 capas, mediante una calandra de 2 cilindros

15 El procedimiento se efectuó como se ha descrito en la figura 9. Por medio de una tobera distribuidora (1) se condujo la masa viscoelástica de la composición acabada (3) con nanopartículas orgánicas funcionalizadas y eventualmente con otras sustancias de carga, a través de la rendija de los cilindros. La formación de la masa viscoelástica en una película viscoelástica tiene lugar entre los cilindros de la calandra (W1) y (W2) en la rendija de los cilindros entre dos masas autoadhesivas (6a, 6b), las cuales por su parte son conducidas para el recubrimiento sobre materiales de soporte (5a, 5b) provistos de un antiadhesivo. A este respecto se efectúa simultáneamente la aplicación de la masa viscoelástica sobre el grueso de capa ajustado y el recubrimiento con las dos masas autoadhesivas conducidas.

20 Para mejorar el anclaje de las masas autoadhesivas (6a, 6b) sobre la capa de soporte (4) viscoelástica formada, las masas autoadhesivas antes de ser conducidas a la rendija de los cilindros, se someten a un tratamiento corona mediante una estación Corona (8) (instalación Corona de la firma VITAPHONE, Dinamarca, de 100 W-minuto/m<sup>2</sup>). Este tratamiento conduce, después de la obtención del compuesto de tres capas a una mejor conexión química con la capa de soporte viscoelástica.

25 La velocidad de la banda durante el transcurso de la instalación de recubrimiento es de 30 m/ minuto. Después de abandonar la rendija entre cilindros se cubre con un soporte antiadhesivo (5 a) y el producto de tres capas acabado (7) se bobina con el segundo soporte antiadhesivo restante (5b).

30 A continuación se describen ejemplos concretos para la obtención de las masas autoadhesivas y el recubrimiento de las cintas adhesivas según la invención, sin que mediante la selección de las formulaciones dadas, configuraciones y parámetros del proceso, se pretenda limitar innecesariamente la invención.

#### Ejemplos MT 1 y MT 2

35 El polímero base HPT1 se concentró según el procedimiento 4 (contenido en sólidos: 99,7%) y a continuación se compuso según el procedimiento 5 en una extrusionadora de doble helicoide continuamente con las partículas de látex F9 y F10 (2,0 % en peso referido al poliacrilato). A las partículas de sustancias de carga modificadas F9 y F10 se añadió todavía un 0,8% en peso del poliisocianato alifático Desmodur XP 2410 (BAYER MATERIAL SCIENCE) como componente reticulador.

45 El recubrimiento para la producción del soporte viscoelástico VT1 Y VT2 a partir del polímero base HPT1 entre los capas de masa PA 1 recubiertas sobre láminas de poliéster siliconadas, tiene lugar mediante el dispositivo aplicador de 2 cilindros a las temperaturas de los cilindros de 100 °C según el procedimiento 7. El grueso de capa de los soportes viscoelásticos VT1 y VT2 fue de 800 µm. El rendimiento corona fue de 100 W-min/m<sup>2</sup>. Después de 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de pegado cada vez de las caras abiertas y de las caras cubiertas. Los datos de los ejemplos MT 1 y MT 2 están compendiados en la tabla 10.

#### Ejemplos MT 3 y MT4

50 El polímero base HPT2 se concentró según el procedimiento 4 (contenido en sólidos: 99,8%) y a continuación se compuso según el procedimiento 5 en una extrusionadora de doble helicoide de forma continua, con las partículas de látex F9 y F10 (2,0 % en peso referido al poliacrilato). A las partículas de sustancias de carga modificadas F9 y F10 se añadió todavía el 0,8% en peso del poliisocianato alifático Desmodur XP 2410 (BAYER MATERIAL SCIENCE) como componente reticulador.

60 A continuación, se recubrieron análogamente al ejemplo MT 1 y MT 2, cada vez sobre las capas de masa recubiertas de láminas de poliéster siliconado PA 1 con el dispositivo de aplicación de 2 cilindros, según el procedimiento 7. El grueso de capa de los soportes viscoelásticos VT3 y VT4 fue de 850 µm. El rendimiento corona fue de 100 W-minuto/m<sup>2</sup>. Después de 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de pegado de la cara abierta y de la cara cubierta. Los datos de los ejemplos MT 3 y MT 4 están compendiados en la tabla 10.

65

Ejemplos MT 5 y MT 6

El polímero base HPT2 se concentró según el procedimiento 4 (contenido en sólidos: 99,7%) y a continuación se compuso según el procedimiento 5, con un 6,5 % en peso de esferas de vidrio huecas Q-CEL<sup>®</sup> 5028 (firma POTTERS INDUSTRIES), y según el procedimiento 6 se compuso en una extrusionadora de doble helicoide de manera continua con las partículas de sustancias de carga F10 (funcionalizadas) y F1 (no funcionalizadas) (2,5 % en peso referido al poliacrilato) y dietilentriamina (Epikure<sup>®</sup> 3223; 0,80% en peso referido al poliacrilato). A las partículas de las sustancias de carga F1 y F10 se añadieron todavía 1,0 % en peso del poliisocianato alifático Desmodur XP 2410 (BAYER MATERIAL SCIENCE) como componente reticulador.

El recubrimiento para la obtención de los soportes viscoelásticos VT5 y VT6 entre las capas de masa PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconado, tuvo lugar con un dispositivo de aplicación de 2 cilindros con una temperatura de los cilindros de 100 °C según el procedimiento 7. El grueso de capa de los soportes viscoelásticos VT5 y VT6 fue de 800 µm. El rendimiento corona fue de 100 W·minuto/m<sup>2</sup>. Después de 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de pegado por el lado abierto y por el lado cubierto. Los datos de los ejemplos MT 5 y MT 6 están compendiados en la tabla 10.

Ejemplo MT 7

El polímero base HPT 3 se concentró según el procedimiento 4 (contenido en sólidos: 99,8%) y a continuación se mezcló según el procedimiento 5 con el 3% en peso de microesferas huecas de Expancel<sup>®</sup> 092 DU 40 (de la Firma AKZO NOBEL, Alemania) y según el procedimiento 6 se compuso de forma continua con las nanopartículas orgánicas funcionalizadas F 10 (2,5% en peso referido al poliacrilato). A las partículas de sustancias de carga F 10 se añadió un 1,0% en peso todavía del poliisocianato alifático Desmodur XP 2410 (BAYER MATERIAL SCIENCE) como componente reticulador.

Mediante la aportación de calor, la mezcla de la extrusionadora se expandió y a continuación se recubrió la capa de masa PA1 recubierta sobre láminas de poliéster siliconadas previamente según el procedimiento 7 con una temperaturas de los rodillos de 130 °C. El grueso de capa del soporte viscoelástico VT7 fue de 1000 µm. El rendimiento corona antes del tratamiento previo de las capas adhesivas por contacto fue de 100 W·minuto/m<sup>2</sup>. Después de 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de pegado tanto en la cara abierta como en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 7 están compendiados en la tabla 10.

Como se deduce de los datos de la tabla 4, las cintas adhesivas de montaje adhesivas por los dos lados según la invención, tienen muy buenos datos técnicos de pegado. Particularmente positivo es el perfil equilibrado de pegado de las caras correspondientes. En caso de ser iguales las capas de masa adhesiva sobre ambas caras de la cinta adhesiva, éstas muestran casi los mismos datos técnicos de pegado. Esto indica que la reticulación es homogénea a través de la capa. Esto es, para el experto, algo magnífico. Además estas cintas adhesivas de tres capas no muestran ninguna exfoliación. El anclaje de las capas entre sí es muy bueno debido al tratamiento corona de las capas adhesivas por contacto, y a la reticulación posterior de la capa de soporte viscoelástico adyacente.

**Tabla 10:** construcción del producto y datos técnicos de pegado de las construcciones de tres capas

Ejem- Plo	Producto de tres capas			Grueso del soporte [µm]	Fuerza adhesiva sobre acero [N/cm]		Tiempo de cizallamiento 10N 23°C[min]		Ensayo del gancho de pared [min]		MSW 40°C/ componente elástico [µm] / [%]
	Adhesivo por contacto 1 50 g/m <sup>2</sup> PA 1	Substancia de carga	Capa de soporte viscoelástico VT 1		Adhesivo por contacto 2 50 g/m <sup>2</sup> PA 1	Cara abierta	Cara cubierta	Cara abierta	Cara cubierta	Cara abierta	
<b>MT 1</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F9	VT 1	800	14,2	13,7	> 10000	> 10000	2580	2795	950/76
<b>MT 2</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F10	VT 2	800	14,0	13,6	> 10000	> 10000	3754	3900	720/85
<b>MT 3</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F9	VT 3	850	11,8	11,6	7850	6970	4876	4456	877/78
<b>MT 4</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F10	VT 4	850	11,5	11,4	> 10000	> 10000	5362	5512	645/84
<b>MT 5</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F10	VT 5	800	13,7	14,2	> 10000	> 10000	9320	9360	546/78
<b>MT 6</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F1	VT 6	800	10,7	10,6	2456	2345	1540	1468	1067/69
<b>MT 7</b>	50 g/m <sup>2</sup> PA 1	F10	VT 7	1000	13,5	13,6	> 10000	> 10000	> 10000	> 10000	745/78

Fuerza adhesiva sobre acero = método de medición B2  
 Tiempo de espera de cizallamiento = método de medición C  
 Ensayo del gancho de pared = método de medición D



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto en dispersión o una masa adhesiva "hotmelt" ("fusión en caliente"), la cual comprende un producto de reticulación de por lo menos un polímero y por lo menos una clase de partículas funcionalizadas,
- 10 - en donde el polímero presenta centros reactivos,  
 - en donde las partículas funcionalizadas tienen por lo menos una unidad base de polímeros, la cual base de unidad de polímeros se basa sobre monómeros que comprende por lo menos una clase de monómeros, los cuales monómeros presentan por lo menos una clase de grupos Z funcionalizados, los cuales bajo las condiciones de la obtención y del procesado del polímero y/o de la masa adhesiva por contacto sin reticular no emprenden ninguna reacción con los centros reactivos del polímero,  
 15 **caracterizado porque** el procedimiento comprende los siguientes pasos del procedimiento:  
 - conversión por lo menos de una parte de los grupos funcionales Z de las partículas mediante aporte de energía en los grupos funcionales X, que son capaces, en condiciones de procedimiento adecuadas, de emprender una reacción con los centros reactivos del polímero,  
 - formación del producto de reticulación, la cual comprende la reacción de los grupos funcionales X de las partículas con los centros reactivos del polímero en las condiciones de procedimiento adecuadas.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas presentan además grupos X<sub>a</sub> funcionales, en donde en el procedimiento ya tiene lugar antes de la conversión de los grupos Z en los grupos X, un paso de reticulación, el cual comprende la reacción de los grupos funcionales X<sub>a</sub> con los centros reactivos del polímero.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, la energía aportada, es energía térmica, radiación electromagnética, rayos de partículas y/o energía sónica.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, los centros reactivos del polímero son grupos funcionales Y.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas se emplean como dispersión, en particular dispersadas en agua.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas, por lo menos parcialmente, están formadas por los mismos monómeros como el polímero.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas se obtienen mediante polimerización en emulsión, en particular por polimerización en emulsión convencional, polimerización en miniemulsión o polimerización en microemulsión, o mediante polimerización en dispersión.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, la temperatura de transición vítrea T<sub>G</sub> de las partículas funcionalizadas es mayor que la temperatura de procesado en la obtención de las masas adhesivas por contacto reticuladas, en particular mayores que la temperatura de composición, de recubrimiento y eventualmente de secado de la masa adhesiva por contacto después del recubrimiento.
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas tienen forma esférica, en particular, de bolas huecas.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas por lo menos en parte, se emplean como partículas superiores y/o como partículas núcleo-concha.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las tres dimensiones espaciales de las partículas funcionalizadas, experimentan un estiramiento no mayor de 100 nm, de preferencia no mayor de 90 nm.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, las partículas funcionalizadas se emplean en un margen de concentración de 0,1 al 15% en peso, en particular de 0,1 a 5% en peso, con particular preferencia de 0,1 a 1,5% en peso, referido al polímero.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, la conversión de los grupos funcionales Z en grupos funcionales Y, y la reacción con los grupos funcionales X transcurre simultáneamente.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, en la conversión de los grupos Z en grupos X, se trata de una eliminación de grupos de protección o de un desbloqueo.
- 5 15. Mezcla de polímeros la cual comprende por lo menos un polímero y por lo menos una clase de partículas funcionalizadas,
- en donde el polímero tiene centros reactivos, en particular grupos funcionales Y,
  - en donde las partículas funcionalizadas tienen por lo menos una unidad básica de polímero, estando basada esta unidad básica de polímero en monómeros que comprenden por lo menos una clase de monómeros, los cuales monómeros tienen por lo menos una clase de grupos funcionales Z, los cuales
- 10 bajo las condiciones de la obtención y procesado del polímero y/o de la masa adhesiva por contacto sin reticular no experimentan ninguna reacción con los centros reactivos del polímero, en donde los grupos funcionales Z pueden transformarse mediante el aporte de energía en grupos funcionales X, los cuales son capaces en condiciones de procedimiento adecuadas, de experimentar una reacción con los centros
- 15 reactivos del polímero.

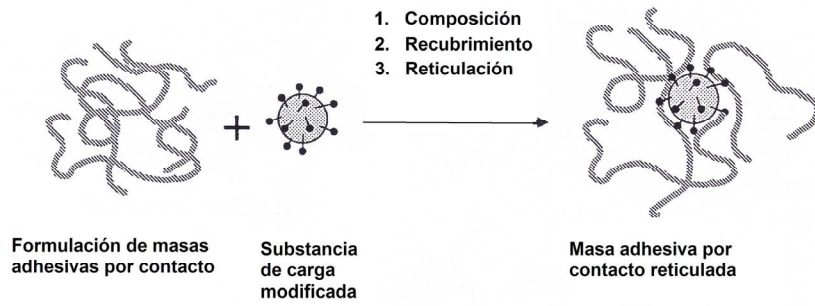


Fig. 1

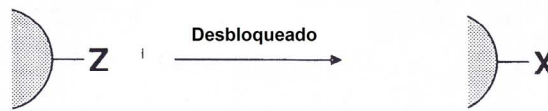


Fig. 2

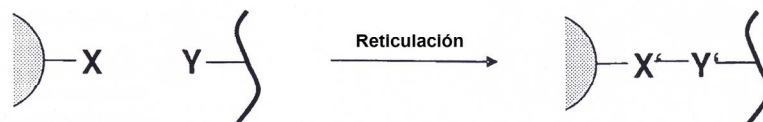


Fig. 3

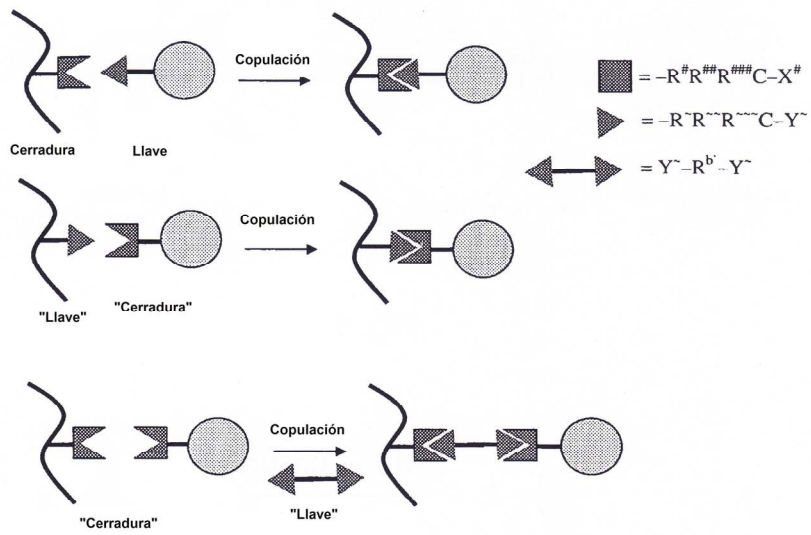


Fig. 4

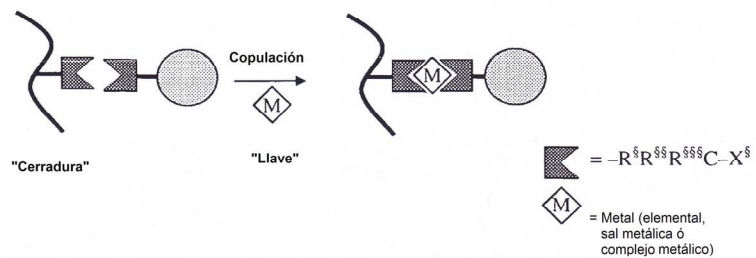


Fig. 5

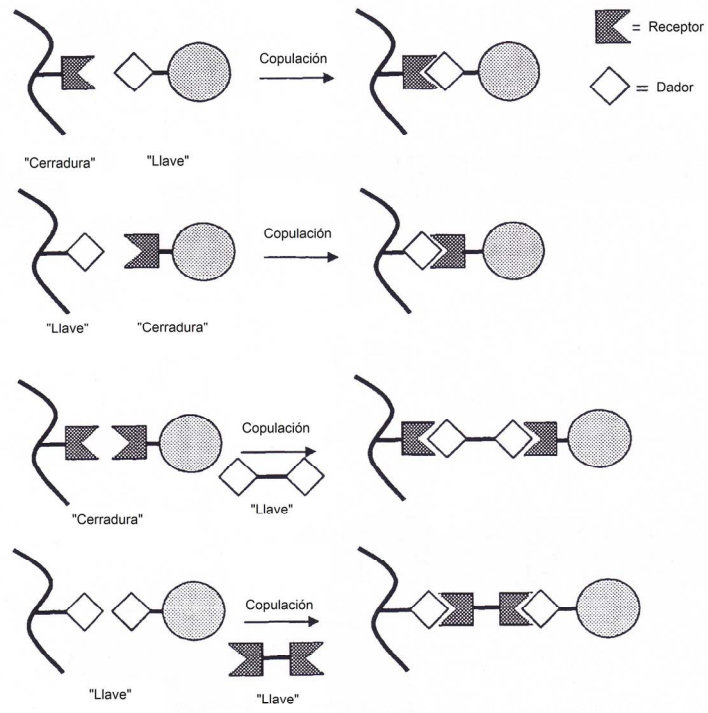


Fig. 6

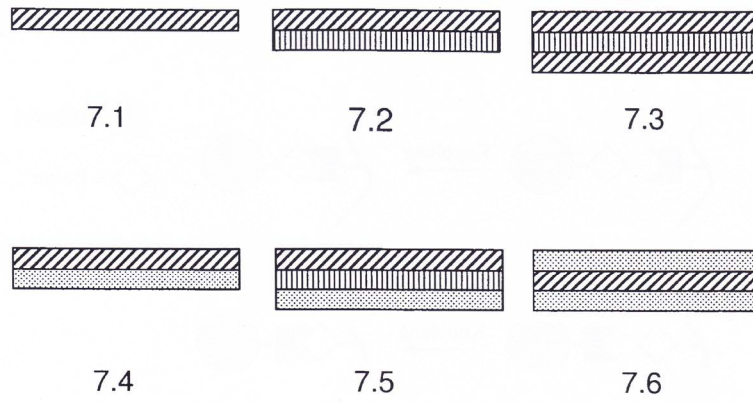


Fig. 7

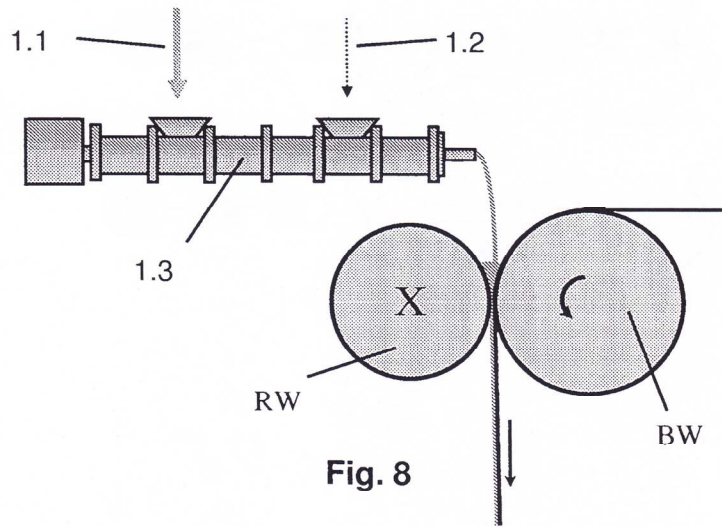


Fig. 8

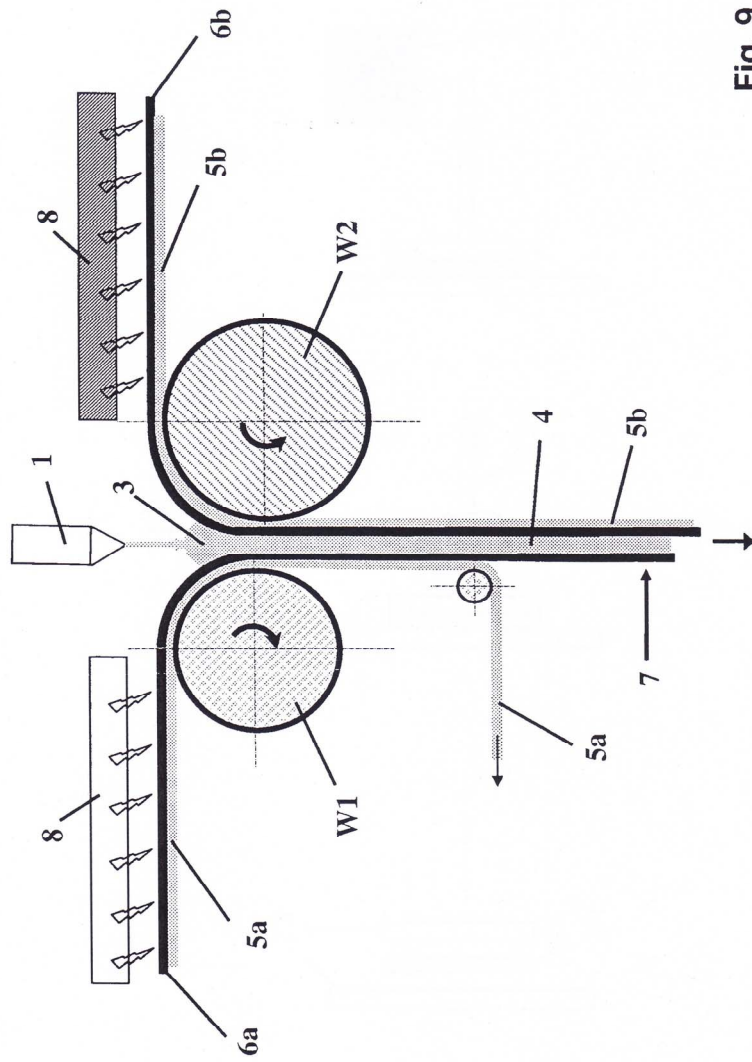


Fig. 9

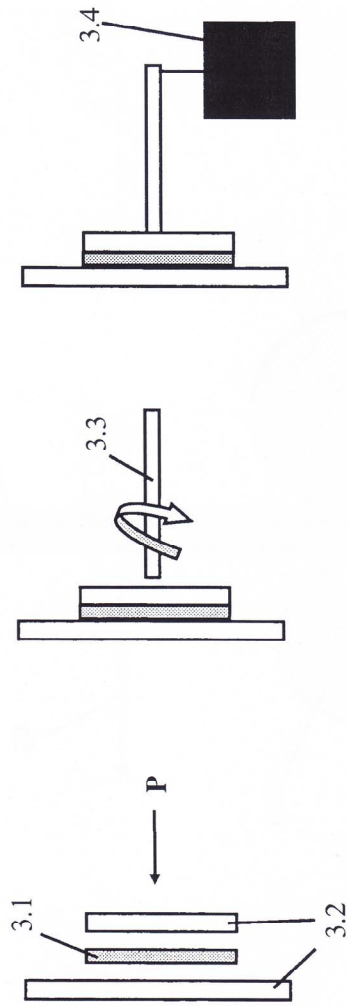


Fig. 10