

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 828**

51 Int. Cl.:
C09J 153/00 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02012009 .3**
96 Fecha de presentación: **31.05.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1270701**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **MASAS ADHESIVAS, EN PARTICULAR PARA SUPERFICIES NO POLARES.**

30 Prioridad:
20.06.2001 DE 10129611

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2011

73 Titular/es:
TESA SE
QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE

72 Inventor/es:
Husemann, Marc, Dr. y
Zöllner, Stephan, Dr.

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 368 828 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, en particular para superficies no polares

5 La invención se refiere a masas adhesivas por contacto a base de copolímeros de bloques, en donde los copolímeros de bloques contienen por lo menos la unidad P(A)-P(B)-P(A) que consta de un bloque central de polímeros P(B), así como de dos bloques de polímeros P(A) que encierran el bloque central de polímeros P(B), ó la unidad P(B)-P(A)-P(B) que consta de un bloque central de polímeros P(A) así como de dos bloques de polímeros P(B) que rodean el bloque central de polímeros P(A), al empleo de dichas masas adhesivas por contacto, así como a un procedimiento para su fabricación.

10 En la industria existen procedimientos de fusión en caliente (procedimientos de fusión térmica) con una técnica de recubrimiento sin disolvente, para la fabricación de masas adhesivas por contacto, de creciente importancia. Por regla general, el proceso de desarrollo de este tipo de masas adhesivas por contacto requieren requisitos ambientales y costes crecientes. Junto a los sistemas SIS (copolímeros estireno/isopreno/estireno) se aplican cada vez más sobre materiales de soporte, masas fundidas de polímeros de acrilato como una capa de polímero. Además, se necesitan para aplicaciones especiales bandas adhesivas por contacto con una muy pequeña emisión de gases. Esto puede garantizarse solamente mediante el procedimiento de fusión en caliente, puesto que los recubrimientos convencionales a partir de una solución contienen siempre pequeñas cantidades residuales de disolvente.

15 Además, crece la necesidad de disponer de masas adhesivas por contacto de acrilato sobre superficies no polares. En la industria se ha forzado el empleo de plásticos -debido a la reducción de peso frente a los metales convencionales- y en consecuencia, se efectúan cada vez más adhesiones sobre estos substratos. Debido al gran número de grupos éster que poseen, éstos son relativamente polares y solamente pueden emplearse resinas correspondientemente polares para reforzar la fuerza adhesiva. Estas presentan en verdad una buena resistencia sobre superficies polares como el acero, pero ofrecen sin embargo resistencias solamente mediocres a la adhesión sobre superficies no polares, las cuales no son suficientes para la mayoría de campos de aplicación.

20 En la patente US 4. 418. 120 A se describen masas adhesivas por contacto reticuladas con resinas de ésteres de colofonia, las cuales poseen una buena resistencia de adhesión sobre el polipropileno. Sin embargo, debido el carácter no saturado de la resina estas masas adhesivas por contacto presentan una pequeña estabilidad a los rayos UV. También la fuerza adhesiva sobre las superficies no polares es relativamente pequeña. En la patente US 4. 726. 982 A se describen masas adhesivas por contacto reticuladas con una alta fuerza adhesiva, para colorantes y lacras. Los copolimerizados a base de ésteres acrílicos y la N-vinil-2-pirrolidona se mezclan con agentes productores de pegajosidad como el poli (isobornil metacrilato), ésteres de pentaeritrol de resinas de colofonia y resinas alifáticas/aromáticas mezcladas. También aquí se emplean resinas relativamente polares para aumentar la fuerza adhesiva sobre superficies no polares . La mayor parte de agentes productores de pegajosidad poseen sin embargo enlaces no saturados, que pueden conducir en el proceso de fusión en caliente a gelificaciones, en donde además, los enlaces no saturados después del pegado, sufren alteraciones con la luz UV ó se descomponen, y con ello empeoran las propiedades técnicas adhesivas durante un largo período de tiempo.

25 En la patente EP 0 707 604 A1 se emplean macromonómeros de polietileno/butileno para la copolimerización con acrilatos. Por este medio se forman fases con una pequeña temperatura de transición vítrea las cuales dejan fluir de nuevo las masas adhesivas sobre superficies no polares y con ello garantizan altas fuerzas adhesivas sobre PE y PP. Es desventajoso el mal rendimiento del procedimiento de polimerización descrito. Además, se copolimerizan estadísticamente los macromonómeros, de manera que no se puede formar ningún dominio. Dichos dominios ofrecerían márgenes en los cuales también serían solubles las resinas no polares. Por lo tanto se logra con estas cintas adhesivas por contacto una muy relativa pequeña fuerza adhesiva sobre superficies no polares.

30 Además, dichos poliacrilatos descritos se pueden procesar solamente con mucha dificultad por fusión en caliente, puesto que la alta proporción residual de monómeros del procedimiento de concentración, influyen negativamente y las migraciones en la cinta adhesiva por contacto pueden influir negativamente sobre las propiedades técnicas adhesivas a largo plazo.

35 Por el contrario, los copolímeros de bloques estireno-isopreno-estireno (SIS) son elastómeros ampliamente difundidos para las masas adhesivas por contacto trabajables como fusibles en caliente: [procedimientos de obtención: US 3. 468. 972 A; US 3. 595. 941 A; empleo en masas adhesivas por contacto: US 3. 239. 478 A; US 3. 935. 338 A] con una alta fuerza adhesiva sobre superficies no polares. La buena procesabilidad se logra mediante un pequeño peso molecular y una especial morfología (EP 0 451 920 B1). Estas masas adhesivas por contacto se reticulan muy bien con luz UV en presencia de fotoiniciadores, o con rayos de electrones, puesto que los bloques centrales contienen un gran número de dobles enlaces.

40 Sin embargo estos elastómeros tienen desventajas, como por ejemplo una fuerte alteración con luz UV (también con luz de día) y en una atmósfera que contenga oxígeno/ozono. Otra propiedad muy desfavorable para el empleo es su relativa poca resistencia al cizallamiento en caliente. Estas masas adhesivas por contacto no son por lo tanto

apropiadas para pegados externos a largo plazo y para aplicaciones en márgenes altos de temperatura. Además, mediante la formación de dominios-de-bloques-duros a partir de los bloques duros de poliestireno, se inhibe una buena fluidez sobre las superficies no polares. Lo mismo es válido también para otros copolímeros de bloques los cuales poseen por lo menos un bloque central que contiene un doble enlace [US 5. 851. 664 A].

5 Una solución para la problemática del envejecimiento, de la procesabilidad de la masa fundida en caliente, de la alta cohesión y del eficiente reticulado químico mediante rayos, la proporciona la combinación de polímeros SIS y poliacrilatos.

10 En la patente US 5.314.962 A se describen copolímeros de bloques A-B-A cómo elastómeros para masas adhesivas, los cuales como criterio formador de cohesión poseen la formación de dominios A. Sin embargo, mediante la selección de los comonomeros utilizados pueden obtenerse sobre superficies no polares solamente pequeñas fuerzas adhesivas. Además estos polímeros no son compatibles con resinas muy no polares.

15 En la patente EP 0 921 170 A1 se describen copolímeros de bloques A-B-A, que han sido modificados con adición de resinas. También aquí pueden obtenerse solamente pequeñas fuerzas adhesivas sobre superficies no polares, condicionado por la elección de los comonomeros.

20 En las patentes EP 0 408 429 A1 y EP 0 408 420 A1 han sido descritos copolímeros de bloques A-B-A, que fueron sintetizados mediante polimerización aniónica natural. Estos polímeros no son sin embargo apropiados como masas adhesivas por contacto debido a la parte de ácido acrílico que falta, puesto que la cohesión interna del bloque central es pequeña y para el pegado con el acero es necesario por lo menos una pequeña parte de monómeros polares. En la polimerización aniónica no pueden emplearse como comonomeros ni el ácido acrílico ni otros acrilatos funcionalizados con grupos hidroxilo, como por ejemplo el hidroxietilacrilato.

25 En la patente US 5. 166. 274 A se hidrolizan, para compensar esta falta, copolímeros de bloques de terc-butil metacrilato para la liberación de la función ácido carboxílico. Este método no permite que se empleen a gran escala técnica las masas adhesivas por contacto, puesto que el proceso de la hidrólisis consume mucho tiempo y produce un alto coste.

30 En la patente US 6. 069. 205 A1 se obtienen copolímeros dibloques y tribloques mediante una polimerización con transferencia de átomos, y se utilizan para masas adhesivas. Tampoco este método es apropiado para la obtención de masas adhesivas por contacto, puesto que se emplean compuestos de metales pesados en cantidades catalíticas relativamente altas, los cuales deben ser eliminados mediante procesos de extracción muy caros.

35 En la patente EP 1 008 640 A1 se describen copolímeros de bloques de estireno, los cuales presentan un bloque central de acrilato el cual se compone de alquilacrilatos de 2 a 14 átomos de carbono de uso corriente. Mediante la limitación de los comonomeros y de las resinas unidas a los mismos se logran con estos polímeros solamente pequeñas fuerzas adhesivas sobre sustratos no polares. Además se emplean también para la obtención de estos polímeros sales metálicas (en analogía a la patente US 6. 069. 205 A), las cuales deben ser eliminadas con grandes costes en el caso de su aplicación en cintas adhesivas por contacto.

45 La patente WO 00/39233 A presenta masas adhesivas por contacto procesables por fusión en caliente, a base de copolímeros de bloques. Los bloques de polímeros se basan en monómeros de acrilato. Los macromonomeros acrilados, con más de 30 átomos de carbono en el radical alcohol, no se mencionan.

50 Es tarea de la presente invención el desarrollar masas adhesivas por contacto mejoradas de base poliacrílica, las cuales no presenten las desventajas del estado actual de la técnica o solamente las presenten en un grado muy reducido, las cuales también en el estado sin reticulación presenten una buena cohesión y una muy alta fuerza de adhesión sobre superficies no polares. Además es deseable un comportamiento de un bajo nivel de envejecimiento así como la adecuación en particular para el procesado en procesos de fusión en caliente y para el empleo como adhesivo de fusión en caliente.

55 Este problema se resuelve mediante las masas adhesivas por contacto según la invención como está representado en la reivindicación principal. Las reivindicaciones secundarias se refieren a versiones mejoradas de estas masas adhesivas por contacto, a un procedimiento para su obtención, así como a su empleo.

60 En consecuencia, la invención se refiere a una masa de adhesión por contacto a base de copolímeros de bloques, en donde los copolímeros de bloques presentan por lo menos una unidad de tres bloques de polímeros consecutivos, de los cuales los tres bloques de polímeros consecutivos se escogen en alternancia de secuencias del grupo de bloques de polímeros P(A) y P(B), y en donde

- P(A) representa un bloque de homo o copolímeros, que pueden obtenerse a partir de un componente A, el cual consta por lo menos de dos monómeros A1 y A2, en donde el bloque de polímeros P(A) tiene una temperatura de reblandecimiento desde -80 °C hasta 0 °C,
- 65 - por lo menos uno de los monómeros (A1) del componente A es un derivado del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de fórmula general



en donde R' = H ó CH₃ y R'' es un radical alquilo en particular ramificado o sin ramificar, cíclico, saturado o sin saturar, sustituido o sin substituir, de 1 a 20, con particular preferencia de 4 a 14 átomos de carbono,

- 5 - por lo menos otro (A2) de los monómeros del componente A, es un macromonomero acrilado correspondiente a la fórmula general



en donde R''' = H ó CH₃ y R^{IV} es un radical alquilo alifático, lineal o ramificado, cíclico, sin substituir o sustituido, de más de 30 átomos de carbono, y en donde el peso molecular medio M_N (media aritmética) de por lo menos uno de los macro monómeros está entre 492 g/mol (30 átomos de carbono) y 30.000 g/mol.

- 10 - P(B) representa un bloque de homopolímeros o copolímeros, que puede obtenerse a partir de un componente B, el cual consta por lo menos de un monómero B1, en donde el bloque de polímeros P(B) presenta una temperatura de reblandecimiento de 20 °C hasta 175 °C,
- 15 - los bloques de polímeros P(A) no son miscibles homogéneamente con los bloques de polímeros P(B).

Los copolímeros de bloques de la masa adhesiva por contacto según la invención contienen pues por lo menos la unidad P(B)-P(A)-P(B) de un bloque de polímeros centrales P(A) así como de dos de los bloques de polímeros P(B) que encierran el bloque central de polímeros P(A) y/o la unidad estructural inversa a la misma, o sea por lo menos la unidad P(A)-P(B)-P(A) de un bloque central de polímeros P(B) así como de dos de los bloques de polímeros P(A) que encierran el bloque central de polímeros P(B), con la salvedad antes mencionada para los bloques de polímeros P(A) y P(B).

- 20 Los copolímeros de bloques para las masas adhesivas por contacto según la invención pueden obtenerse en diferentes estructuras y emplearse ventajosamente. Así que, se hace referencia explícita a cadenas lineales o ramificadas de los bloques de polímeros P(A) y P(B), por ejemplo en correspondencia a la estructura general [P(A)-P(B)]_n en polímeros estrella de P(A) y P(B), por ejemplo en correspondencia con las estructuras generales [[P(A)-P(B)]_n]_mX ó [[P(B)-P(A)]_n]_mX ó [[P(A)-P(B)]_n]_mX [P(A)-P(B)]_p ó de las estructuras generales [[P(A)-P(B)]_n]_mXL_p ó [[P(B)-P(A)]_n]_mXL_p, en donde L puede representar aquí diferentes radicales. La enumeración de las estructuras debe ser solamente a título de ejemplo y no debe representar ninguna limitación. A este respecto, están comprendidas todas las estructuras "asimétricas", en las cuales todos los bloques de polímeros que se produzcan P(A) y P(B) cumplen en sí mismos las definiciones antes citadas, los índices n, m, p y q, sin embargo, condicionan solamente la aparición de múltiples unidades individuales, pero sin embargo no condicionan su identidad química o estructural. L pueden ser de preferencia, radicales, los cuales representan por ejemplo poli(met)acrilatos, los cuales sin embargo no presentan en sí mismos ninguna estructura en bloques. Estos incluyen en particular también los homopolímeros de los componentes A ó B.

En otro desarrollo ventajoso de la invención se emplea adicionalmente como monómero A3 para el componente A, por lo menos un compuesto de vinilo con grupos funcionales.

Una versión particularmente favorable de la invención se caracteriza por la siguiente composición del componente A:

- 40 - de 35 a 97% en peso de derivados del ácido acrílico y/o derivados del ácido metacrílico que corresponden al monómero A1,
- de 3 al 40% en peso de macromonomeros que corresponden al monómero A2,
- 45 - de 0 al 25% en peso de compuestos de vinilo que corresponden al monómero A3.

En una versión muy favorable, se escogen como monómeros para los componentes A aquellos monómeros acrílicos y/o monómeros vinílicos, que disminuyen la temperatura de transición vítrea del bloque P(A) - también en combinación con otros monómeros para el componente A - por debajo de 0°C.

- 50 Como monómeros A1 se emplean de manera preferida uno o varios compuestos, los cuales pueden describirse mediante la fórmula general (I), en donde R' = H ó CH₃ y el radical R'' se escoge del grupo formado por los radicales alquílicos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, sin substituir o sustituidos, saturados o sin saturar, con 4 a 14, de preferencia 4 a 9 átomos de carbono.

- 55 Ejemplos preferidos para los monómeros A1 son el n-butilacrilato, el n-pentilacrilato, el n-hexilacrilato, el n-heptilacrilato, el n-octilacrilato, el n-nonilacrilato, y sus isómeros ramificados, como por ejemplo el 2- etilhexilacrilato. Además, los acrilatos más arriba mencionados y los correspondientes metacrilatos, pertenecen a los ejemplos preferidos para los monómeros A1. Compuestos que se pueden emplear de forma excelente como monómeros A1, son además, el isobutilacrilato, el isoctilacrilato, y el isobornilacrilato.

- 60 En el sentido del monómero A2, se emplean de preferencia los macromonomeros etileno/propileno hidratados, y/o los macromonomeros etileno/butileno hidratados, los cuales tienen una temperatura de reblandecimiento no superior a los 0 °C, y como grupo final llevan una función acrilato o metacrilato. Como un ejemplo muy preferido se emplea el

Kraton L-1253TM (Shell AG). El Kraton Liquid L- 1253TM (Shell AG) es un macromonómero con un peso molecular de 4000 g/mol, funcionalizado con metacrilato y posee como cadena lateral alifática una unidad saturada de poli (etileno/butileno).

5 En un procedimiento muy favorable en el sentido de la invención, se emplean como macromonómeros, ésteres alifáticos del ácido acrílico, como por ejemplo el éster triacontanilo del ácido acrílico así como homólogos superiores.

10 Como compuesto vinílico en el sentido de los monómeros A3, se designan aquí todos los monómeros que presentan un doble enlace vinílico capaz de polimerización, en particular aquellos en los cuales este doble enlace es activado mediante grupos funcionales para la polimerización. En este sentido se pueden incluir también los (met-) acrilatos en el grupo de los monómeros vinílicos.

15 En una versión muy ventajosa de la invención se escoge por lo menos uno de los monómeros del componente A, en particular por lo menos uno de los monómeros A3, de tal manera que presenta uno o varios grupos funcionales, los cuales pueden ser empleados para una reacción de reticulación para el polímero de bloques, en particular para una reticulación térmica o química con rayos, muy particularmente para una reticulación la cual es provocada y/o apoyada por rayos UV, ó por irradiación con rayos de electrones.

20 Estos pueden ser de manera particularmente favorable, derivados (met)acrílicos con radicales alquilo no saturados en el radical R^{VI} de fórmula general



25 en donde R^V = H ó CH₃. De preferencia R^{VI} son radicales alquilo de 3 a 14 átomos de carbono los cuales presentan por lo menos un enlace doble C – C. Para acrilatos modificados con dobles enlaces son particularmente apropiados ventajosamente los acrilatos de alilo y ésteres del ácido cinámico acrilados.

30 En una variante ventajosa de las masas adhesivas por contacto según la invención se pueden emplear también monómeros acrílicos correspondientes a la fórmula general (III), en los cuales el grupo -OR^{VI} representa otro grupo funcional para la reticulación de la masa adhesiva por contacto, o incluye otros varios y/o otros grupos funcionales para la reticulación de la masa adhesiva por contacto.

Además se pueden emplear muy ventajosamente como monómeros A3 también, compuestos vinílicos con otros enlaces dobles, que durante la polimerización (de radicales), no han reaccionado. Ejemplos particularmente preferidos son el isopreno y el butadieno.

35 Ejemplos preferidos para monómeros A3 son además el acetato de vinilo, la acrilamida, los fotoiniciadores funcionalizados con por lo menos un doble enlace, el acrilato de tetrahidrofurilo, los (met-)acrilatos hidroxifuncionalizados, los (met-)acrilatos funcionalizados con ácido carboxílico, los (met-)acrilatos funcionalizados con amina o amida, además ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros vinílicos, haluros de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos y heterociclos aromáticos, en posición α, en particular el acetato de vinilo, la vinilformamida, la vinilpiridina, el etilviniléter, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo.

40 En el sentido de los monómeros A3 pueden emplearse además ventajosamente, el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo, el metaacrilato de hidroxipropilo, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el alcohol alílico, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el ácido itacónico, el acrilato de benzoína, la benzofenona acrilada, la acrilamida y el metacrilato de gliceridilo.

50 En otra versión muy favorable de las masas adhesivas por contacto según la invención, son introducidos grupos funcionales con capacidad de reticulación, los cuales mediante la acción de energía térmica son capaces de una reacción de reticulación. Muy preferidos son aquí los grupos hidroxilo, carboxilo, epoxilo, amido, isocianato, o amino.

Por lo menos un monómero B1 se selecciona de preferencia, de manera que los bloques de polímeros P(B) están en situación de formar una estructura de un dominio de dos fases con los bloques de copolímeros P(A).

55 Ejemplos ventajosos que se emplean como monómeros para el componente B, son los vinilaromatos, los metilmetacrilatos, los ciclohexilmetacrilatos, los isobornilmetacrilatos. Ejemplos particularmente preferidos son el metilmetacrilato y el estireno.

60 Se ha demostrado como particularmente ventajoso para la invención, que los copolímeros de bloques presenten un peso molecular medio M_N (media aritmética) entre 5.000 y 600.000 g/mol, en particular entre 80.000 y 450.000 g/mol.

La proporción de bloques de polímeros P(B) está de preferencia entre un 10 y un 60 % en peso, en particular entre un 15 y un 40% en peso, del total de copolímeros de bloque.

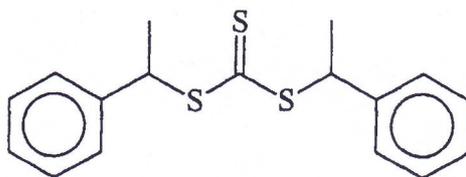
Como otro método de polimerización controlado, se emplea la polimerización de radicales con transferencia de átomos ATRP, en donde como iniciador se emplean de preferencia haluros monofuncionales o difuncionales secundarios o terciarios, y para la abstracción del (de los) haluro (s) se emplea(n) complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag u Au [patentes EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. Las diferentes posibilidades de la ATRP están además descritas en los documentos US 5. 945. 491A, US 5. 854. 364 A y US 5. 789. 487 A.

Además, el copolímero de bloques P(B)-P(A)-P(B) puede obtenerse también mediante una polimerización aniónica. En este caso se emplea un medio de reacción de preferencia un disolvente inerte, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, o también hidrocarburos aromáticos.

El polímero natural se representa por regla general mediante la estructura P(B)M en donde M es un metal del grupo I del sistema periódico, como por ejemplo el litio, el sodio o el potasio. El peso molecular del polímero viene dado por la relación entre el iniciador y el monómero. Para la construcción de la estructura de bloques se añaden a continuación los monómeros para el bloque P(A), para a continuación añadir de nuevo el (los) monómero(s) para el bloque P(B), con lo que se obtiene el bloque de polímeros P(B)-P(A)-P(B). Alternativamente puede copularse el P(B)-P(A)-M con un compuesto difuncional apropiado. Siguiendo este mismo camino pueden obtenerse también los copolímeros de bloque en estrella [P(B)-P(A)]_nX. Como iniciadores de la polimerización apropiados son apropiados por ejemplo el n-propillitio, n-butillitio, 2-naftillitio, ciclohexillitio, u octillitio, sin que con ello se pretenda limitar innecesariamente esta relación.

Además, se pueden emplear también iniciadores difuncionales, como por ejemplo, el 1, 1, 4, 4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano ó el 1, 1, 4, 4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano. Pueden también emplearse igualmente, coiniciadores. Coiniciadores apropiados son por ejemplo, los haluros de litio, los óxidos de metales alcalinos o compuestos de alquilaluminio.

Como variante muy preferida se efectúa el proceso RAFT (transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación). El proceso está descrito con detalle en los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A 1. Para la obtención de polímeros de bloques son particularmente apropiados ventajosamente los tritiocarbonatos ["Macromoléculas 2000", 33, 243-245], en donde en un primer paso se polimerizan los monómeros para los bloques de los extremos B, y en un segundo paso se polimeriza el bloque central A. Después de la polimerización de los bloques de los extremos puede interrumpirse la reacción y reiniciarse. Además, puede también polimerizarse secuencialmente sin interrumpir la reacción. En una variante muy ventajosa se emplea el tritiocarbonato (V) para la polimerización:



(V)

En el procedimiento para la obtención de las masas adhesivas por contacto según la invención, el disolvente se elimina de preferencia en una extrusionadora, concentrando a presión reducida. A este respecto, se emplean extrusionadoras de uno o dos helicoides, las cuales destilan de preferencia el disolvente. Las extrusionadoras de doble helicoide pueden funcionar ventajosamente en el mismo sentido o en sentidos opuestos.

Para un desarrollo posterior ventajoso se añaden a la más adhesiva por contacto según la invención, hasta un 50% en peso, en particular desde un 20 hasta un 40% en peso de resina. Como resinas se emplean por ejemplo resinas terpénicas, resinas de terpenofenol, resinas de hidrocarburos de 5 átomos de carbono y/o 9 átomos de carbono, resinas de pineno, de indeno y/o de colofonia, solas o también en combinación entre sí. En principio se pueden emplear todas las resinas compatibles con el correspondiente bloque central de poliacrilato P(A), en particular se hace referencia a todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos a base de de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidratadas, resinas de hidrocarburos funcionales así como resinas naturales.

Además pueden añadirse de manera ventajosamente preferente, aditivos, en particular reticulantes, agentes de protección contra el envejecimiento, agentes de protección contra la luz, agentes de protección contra el ozono, ácidos grasos, plastificantes, formadores de gérmenes, agentes hinchantes, agentes acelerantes y/o agentes de carga (por ejemplo, hollín, TiO₂, esferas macizas o huecas de vidrio u otros materiales).

Como reticulantes compatibles con la masa adhesiva por contacto para una reticulación química son apropiados de preferencia los quelatos metálicos, los isocianatos multifuncionales, las aminas multifuncionales o los alcoholes multifuncionales. Además, se pueden emplear también entre otros, acrilatos multifuncionales ventajosamente como reticuladores para una reticulación provocada o promovida mediante irradiación actínica.

5 Como sustancias iniciadoras y/o promotoras de la reticulación, en el caso de una reticulación por UV de la masa adhesiva por contacto, se añaden a los copolímeros de bloques, fotoiniciadores UV. Fotoiniciadores útiles que se emplean muy bien, son los éteres de benzoína como por ejemplo, el benzoínmetiléter, y el benzoínisopropiléter, las acetofenonas substituidas como por ejemplo, la 2,2-dietoxi-2-fenil-1-feniletanona, la 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, la dimetoxihidroxiacetofenona, los cetoles alfa-substituidos como por ejemplo la 2-metoxi-2-hidroxi-propiofenona, los cloruros de sulfonilo aromáticos, como por ejemplo el cloruro de 2-naftil-sulfonilo, así como oximas fotoactivas como por ejemplo la 1-fenil-1,2-propandion-2-(O-etoxicarboni)-oxima.

Otro desarrollo, particularmente favorable para el procedimiento según la invención, para la obtención de por ejemplo cintas adhesivas, se caracteriza porque la masa adhesiva por contacto (eventualmente una mezcla), se procesa fuera de la masa fundida, la cual se aplica en particular sobre un sustrato. Como material para el sustrato se han mostrado al experto como de empleo corriente y habitual, materiales como por ejemplo láminas (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), napas, espumas, tejidos y láminas de tejido así como papel de separación (papel cristal, HDPE, LDPE).

Al final de la obtención y del procesado tiene lugar ventajosamente una reticulación de la masa adhesiva por contacto. La reticulación tiene lugar de preferencia mediante una breve irradiación con UV en un margen de longitud de onda desde aproximadamente 200 hasta 400 nm con lámparas de mercurio de alta presión o de media presión adquiribles en el comercio, con un rendimiento desde por ejemplo 80 hasta 240 W/cm, mediante energía térmica en una zona de temperaturas entre aproximadamente 70 y 140 °C ó mediante irradiación ionizante, como por ejemplo un endurecimiento con rayos de electrones. La reticulación con UV puede efectuarse, o bien ajustando la producción de la irradiación a la velocidad de la cinta, o bien ajustando parcialmente la cinta a una velocidad más lenta, para disminuir su carga térmica. El tiempo de irradiación se ajusta según el diseño y rendimiento del emisor de rayos correspondiente.

Correspondientemente, la invención se refiere finalmente al empleo de una masa adhesiva por contacto como se ha descrito anteriormente para una cinta adhesiva de una o de doble cara provista con la masa adhesiva por contacto, en particular para una cinta adhesiva para el pegado sobre superficies no polares, en donde la cinta adhesiva se ha obtenido ventajosamente de forma que la masa adhesiva por contacto se aplica a partir de la masa fundida sobre un soporte.

35 Ejemplos

La invención se aclara a continuación con más detalle mediante algunos ejemplos, sin que se pretenda con ello limitar los mismos, innecesariamente.

40

<u>Productos químicos empleados que puede obtenerse comercialmente</u>		
Substancia	Fabricante	Composición química
Vazo 67	DuPont	Nitrilo del ácido 2,2'-azo-bis (2-etil propiónico)
Regalite R91	Hercules	Resina de hidrocarburos totalmente hidratada, $M_n = 500$ g/mol, polidispersidad, 1,4 Margen de reblandecimiento 85-91 °C

Métodos de ensayo

45

Resistencia al cizallamiento (ensayo TA1, TA2)

Una tira de 13 mm de ancho de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa y limpia. La superficie de aplicación fue de 20 mm x 13 mm (longitud x ancho). A continuación se procedió como sigue:

50 Ensayo TA1: A temperatura ambiente, se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva, y se midió el tiempo transcurrido hasta la caída del peso.

Ensayo TA2: a 70 °C se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva, y se midió el tiempo transcurrido hasta la caída del peso.

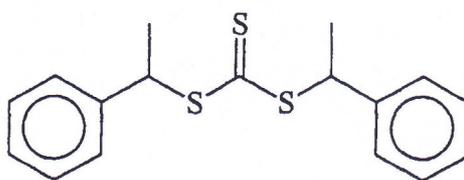
55 Los tiempos de cizallamiento medidos se expresan cada vez en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Ensayo de la fuerza adhesiva a 180° (ensayo TB1, TB2)

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva por contacto de acrilato soportada como una capa sobre poliéster, se aplicó sobre placas de PE (TB1) ó placas de PP (TB2). La tira adhesiva por contacto se presionó dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. A continuación, la cinta adhesiva se sometió finalmente a una tracción de 300 mm/minuto y con un ángulo de 180° respecto al sustrato. Todas las mediciones se efectuaron a temperatura ambiente en condiciones de climatización. Los resultados de la medición se dan en N/cm, y se determinan a partir de tres mediciones.

Obtención del tritioarbonato:

Como regulador se obtuvo el siguiente tritioarbonato (V) según "Macromoléculas 2000", 33, 243-245 y Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



(V)

Ejecución de las polimerizacionesPoliestireno funcionalizado con tritioarbonato (VI):

En un recipiente oscilante de 500 ml se cargaron 400 ml de estireno y 3,47 g de tritioarbonato (V) (0,01172 moles), se desgasificó el recipiente tres veces y a continuación en una corriente de argón se efectuó la polimerización. Para la iniciación se calentó a 120 °C y se polimerizó en agitación durante 30 horas. Para aislar el producto se enfrió a temperatura ambiente, se disolvió el polímero en 1000 ml de diclorometano y a continuación se precipitó en 7,5 litros de metanol con fuerte agitación. El precipitado se separó por filtración mediante una frita y a continuación se analizó mediante GPC ($M_n = 23.500$, $M_w/M_n = 1,32$).

Poliestireno funcionalizado con tritioarbonato (VII):

En un recipiente oscilante de 750 ml se cargaron 500 ml de estireno y 3,47 g de tritioarbonato (V) (0,01172 moles), se desgasificó el recipiente tres veces y a continuación en atmósfera de argón se efectuó la polimerización. Para la iniciación se calentó a 120 °C y se polimerizó en agitación durante 48 horas. Para aislar el producto se enfrió a temperatura ambiente, se disolvió el polímero en 1000 ml de diclorometano y a continuación se precipitó en 7,5 litros de metanol con fuerte agitación. El precipitado se separó por filtración mediante una frita y a continuación se analizó mediante GPC. ($M_n = 29.100$ g/mol, $M_w/M_n = 1,26$).

Ejemplo 1

Un reactor convencional para polimerizaciones con radicales se cargó con 32 g de poliestireno funcionalizados con tritioarbonato (VI), 400 g de acrilato de 2-etilhexilo, 45 g de Kraton Liquid L-1253TM (de la firma Shell), 4 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont). Después de 20 minutos pasando una corriente de argón y de desgasificar dos veces, se calentó el reactor con agitación a 70 °C. Después de 4 horas se diluyó con 200 g de acetona/bencina de punto de ebullición limitado (1:2), después de 5 horas se reinició con 0,12 g de Vazo 67TM, y después de 24 horas se interrumpió la polimerización.

Para el aislamiento del producto se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó el copolímero de bloques a un 40% mediante acetona/bencina de punto de ebullición limitado (1:2) y a continuación se mezcló con 10 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hercules) referidas a la proporción de polímero. El copolímero de bloques de acrilato se libera en una estufa de secado al vacío de la mezcla de disolventes y a continuación, a partir de la masa fundida, mediante una tobera de ranura ancha, se aplica sobre un soporte PET de 23 µm de grueso preparado con Saran, recubriendo con 50 g/m² de masa aplicada. A continuación, se ensayó según los métodos TA1, TA2, y TB1, TB2.

Ejemplo 2

Se procedió análogamente al ejemplo 1. El copolímero de bloques de acrilato se mezcló con 20 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hercules), referidas a la proporción de polímero. Después del recubrimiento de la masa fundida, se ensayó según los métodos de ensayo TA1, TA2, y TB1, TB2.

5 Ejemplo 3

Se procedió análogamente al ejemplo 1. El copolímero de bloques de acrilato se mezcló con 30 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hércules) referidas a la proporción de polímero. Después del recubrimiento de la masa fundida, se ensayó según los métodos de ensayo TA1, TA2, y TB1, TB2.

10

Ejemplo 4

Un reactor convencional para polimerizaciones de radicales se cargó con 32 g de poliestireno funcionalizados con tritiocarbonato (VII), 340 g de acrilato de n-butilo, 4 g de ácido acrílico, 44 g de Kraton Liquid L-1253TM (de la firma Shell) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de 20 minutos pasando una corriente de argón y de desgasificar por dos veces, el reactor se calentó con agitación a 60 °C, después de 2 horas con 0,12 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont) se reinició, después de 6 horas se diluyó con 150 g de acetona/bencina de punto de ebullición limitado (1:2), y se interrumpió la polimerización después de 24 horas.

15

20

Para el aislamiento del producto se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó el copolímero de bloques de acrilato a un 40% mediante acetona/bencina de punto de ebullición limitado (1:2) y a continuación se mezcló con 10 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hercules) referidas a la proporción de polímeros. El copolímero de bloques de acrilato se liberó de la mezcla de disolventes en una estufa de secaje al vacío, y a continuación a partir de la masa fundida se recubrió con una aplicación de 50 g/m² de masa mediante una tobera de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 μm preparado con Saran. A continuación se procedió a su ensayo de acuerdo con los métodos de ensayo TA1, TA2 y TB1, TB2.

25

Ejemplo 5:

Se procedió análogamente al ejemplo 4. El copolímero de bloques de acrilato se mezcló con 30 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hercules) referidas a la proporción de polímeros. Después del recubrimiento a partir de la masa fundida se procedió a su ensayo de acuerdo con los métodos de ensayo TA1, TA2 y TB1, TB2.

30

Ejemplo 6:

En un reactor de polimerización convencional para radicales, se cargaron 1,6 g de tritiocarbonato (V), 400 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de Kraton Liquid L-1253TM (de la firma Shell), 100 g de acetona y 200 g de bencina de punto de ebullición 60/95, el recipiente se desgasificó tres veces y a continuación se efectuó la polimerización en atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 80 °C y se añadieron 0,2 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont). Después de 4 horas se añadieron de nuevo 0,2 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont) y después de 6 horas se diluyó con 100 g de bencina de punto de ebullición 60/95. La polimerización se interrumpió después de 48 horas, se enfrió a temperatura ambiente y el polímero se liberó del disolvente en una estufa de secaje al vacío. A continuación se disolvió el polímero en 200 g de xilol y 80 g de estireno, de nuevo se cargó en un reactor de polimerización, se calentó a 120 °C y se añadieron 0,2 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont). Después de 6 horas se añadieron de nuevo 0,2 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont) . La polimerización se interrumpió después de 48 horas mediante enfriamiento a temperatura ambiente. El copolímero de bloques se mezcló a continuación con 10 partes en peso de Regalite R91TM (de la firma Hercules) referidas a la proporción de polímeros, se liberó del disolvente en una estufa de secaje al vacío y a continuación se recubrió a partir de la masa fundida con una aplicación de 50 g/m² de masa sobre un soporte PET de 23 μ de grueso preparado con una imprimación de Saran. A continuación se procedió a efectuar el ensayo de acuerdo con los métodos de ensayo TA1, TA2 y TB1, TB2.

35

40

45

50

Resultados

En la siguiente tabla se relacionan las propiedades técnicas de adhesión de estas masas.

55

Ejemplo	SSZ RT/TA1	SSZ 70°C/TA2	KK sobre PE/TB1	KK sobre PP/TB2
1	+ 10000	164	4,5	4,8
2	+ 10000	102	5,4	6,0
3	+ 10000	85	7,6	7,9
4	+ 10000	178	5,1	5,6
5	+ 10000	79	7,0	7,5
6	+ 10000	47	4,0	4,6
SSZ: tiempos de espera de cizallamiento en minutos				
KK: fuerza adhesiva en N/cm				

Los ejemplos 1 al 3 documentan que, los poliacrilatos funcionalizados con bloques terminales de poliestireno según la invención, con cadenas laterales no polares en combinación con la resina Regalite R91TM (de la firma Hercules), presentan una muy buena fuerza adhesiva sobre superficies no polares. Cuanto más alta es la proporción de resina, tanto más alta es la fuerza adhesiva sobre el PE y el PP. Con un 30% de resina se obtienen fuerzas de adhesión mayores de 7 N/cm.

Además, mediante la formación de dominios de bloques de poliestireno ya no es necesaria ninguna reticulación. Las muestras son, a temperatura ambiente, muy resistentes al cizallamiento y presentan con ello una muy buena cohesión. Además, las masas adhesivas por contacto son muy claras y transparentes, aunque la Regalite R91TM es una resina muy no polar y normalmente no es compatible con los poliacrilatos. El ejemplo 6 expone un copolímero de bloques construido inversamente, de estructura P(A)-P(B)-P(A). También estos copolímeros de bloques son accesibles mediante el procedimiento y se pueden emplear sin una reticulación adicional como masas adhesivas por contacto de muy fuerte poder adhesivo.

REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva por contacto a base de copolímeros de bloques, en donde los copolímeros de bloques presentan por lo menos una unidad de tres bloques de polímeros consecutivos, en los cuales los tres bloques de polímeros consecutivos se seleccionan en una secuencia alterna a partir del grupo de los bloques de polímeros P(A) y P(B), **caracterizada porque**,

- P(A) representa un bloque de homopolímeros o de copolímeros, que puede obtenerse a partir de un componente A, el cual consta por lo menos de dos monómeros A1, A2, en donde el bloque de polímeros P(A) presenta una temperatura de reblandecimiento de -80 °C hasta 0 °C, y por lo menos uno (A1) de los monómeros del componente A representa un derivado del ácido acrílico o del ácido metacrílico de fórmula general



en donde R' = H ó CH₃ y R'' es un radical alquilo alifático lineal, ramificado o cíclico, sin substituir o substituido, saturado o sin saturar, de 1 a 20 átomos de carbono,

- por lo menos otro (A2) de los monómeros del componente A es un macromonómero acrilado correspondiente a la fórmula general



en donde R''' = H ó CH₃ y R^{IV} es un radical alquilo alifático, lineal, ramificado o cíclico, sin substituir o substituido, saturado o sin saturar, de más de 30 átomos de carbono, y en donde el peso molecular medio M_N de por lo menos uno de los macromonómeros está entre 492 g/mol y 30.000 g/mol.

- P(B) representa un bloque de homopolímeros o copolímeros, puede obtenerse a partir de un componente B, el cual consta por lo menos de un monómero B1, en donde el bloque de polímeros P(B) presenta una temperatura de reblandecimiento de 20 °C hasta 175 °C,

- los bloques de polímeros P(A) no son miscibles homogéneamente con los bloques de polímeros P(B).

2. Masa adhesiva por contacto según la reivindicación 1, **caracterizada porque** como monómero A3 para el componente A se emplea adicionalmente por lo menos un compuesto de vinilo con grupos funcionales.

3. Masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, el componente A tiene la siguiente composición:

- desde el 35 hasta el 97% en peso de ácido acrílico y/o derivados del ácido metacrílico correspondientes al monómero A1,
 - desde el 3 hasta el 40% en peso de macromonómeros correspondientes al monómero A2,
 - desde el 0 hasta el 25% en peso de compuestos vinílicos correspondientes al monómero A3.

4. Masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, en el sentido del monómero A1, se selecciona como radical R'' (como tipo) un radical alquilo de 4 al 14 de átomos de carbono.

5. Masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, en el sentido del monómero A2, se emplean macromonómeros hidratados de etileno/propileno y/o macromonómeros hidratados de etileno/butileno, los cuales tienen una temperatura de reblandecimiento no superior a los 0 °C, y como grupo terminal llevan una función acrilato o metacrilato.

6. Masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, por lo menos uno de los monómeros del componente A se selecciona de manera que presenta uno o más grupos funcionales, los cuales pueden ser aprovechados para una reacción de reticulación para los copolímeros del bloques, particularmente para una reticulación térmica o con rayos químicos, muy particularmente para una reticulación, la cual está provocada y/o apoyada mediante rayos UV ó mediante irradiación con rayos de electrones.

7. Masa adhesiva por contacto, según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, por lo menos uno de los monómeros del componente A está seleccionado del grupo de aquellos derivados acrílicos que por lo menos presentan un doble enlace no reactivo durante una polimerización de radicales.

8. Masa adhesiva por contacto, según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**,

por lo menos un monómero B1 se escoge de forma que los bloques de polímeros P(B) están en situación de formar una estructura de dominios de dos fases con los bloques del copolímero P(A).

- 5
9. Masa adhesiva por contacto, según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, los polímeros de bloques, tienen un peso molecular medio M_N (media aritmética) entre 5.000 y 600.000 g/mol, en particular entre 80.000 y 450.000 g/mol.
- 10
10. Masa adhesiva por contacto, según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, la proporción de bloques del polímero P(B) es entre el 10 y el 60% en peso, en particular entre el 15 y el 40% en peso, del total de los copolímeros de bloques.
- 15
11. Masa adhesiva por contacto, según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada porque**, se añade hasta un 50% en peso, en particular desde un 20 hasta un 40% en peso de resinas, y/o que los aditivos son en particular, reticulantes, agentes de protección contra el envejecimiento, agentes de protección contra la luz, agentes de protección contra el ozono, ácidos grasos, plastificantes, formadores de gérmenes, agentes hinchantes, acelerantes y/o agentes de carga.
- 20
12. Empleo de una masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones para una cinta adhesiva provista por una o por las dos caras con la masa adhesiva por contacto, en particular para una masa adhesiva para pegado sobre superficies no polares, en donde la masa adhesiva por contacto -de preferencia a partir de la masa fundida- se aplica como una película de una o de dos caras sobre un sustrato.
- 25
13. Procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva por contacto según por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado porque**, el copolímero de bloques se obtiene mediante una polimerización de radicales controlada con tritiocarbonato.

30

35