

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 218**

51 Int. Cl.:

C09J 4/06 (2006.01)

C09J 133/06 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

C08F 299/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04713878 .9**

96 Fecha de presentación: **24.02.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1603984**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **ADHESIVO POR CONTACTO.**

30 Prioridad:
11.03.2003 DE 10310889

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
SCHUMACHER, Karl-Heinz;
CENTNER, Alexander y
DIEHL, Heiko

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 369 218 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivo por contacto

5 La invención se refiere a la utilización de acuerdo con la reivindicación 1, de un adhesivo por contacto, descrito en mayor detalle abajo, para la producción de artículos autoadhesivos, el cual se compone de un soporte y de una capa aplicada por uno o por dos lados, que como aglutinante contiene una mezcla de

A) un polímero, el cual puede obtenerse mediante polimerización de compuestos polimerizables por radicales libres, y

B) compuestos con grupos polimerizables por radicales libres (abreviado, grupos polimerizables), insaturados etilénicamente y un peso molecular promedio en peso M_w menor a 5000 g/mol.

10 Principalmente, la invención se refiere a la utilización del adhesivo por contacto para la producción de etiquetas, láminas y cintas autoadhesivas.

Como adhesivo por contacto se usan, entre otros, poliacrilatos sin solvente o dispersiones acuosas de poliacrilatos.

En el caso de dispersiones acuosas de polímero se requiere un secamiento para retirar el agua. Por lo tanto, son deseables los adhesivos por contacto sin solvente.

15 Las composiciones poliméricas capaces de reticularse por radiación y su utilización como pegante, por ejemplo como adhesivo por contacto en fusión, se conocen de EP-A-246 848 o EP-A-377 199. En la EP 0 628 616 A1 se describen cintas adhesivas por contacto, sin vehículo, las cuales pueden producirse mediante radiación UV, según distribución bidimensional, a partir de una mezcla de determinadas composiciones poliméricas que son capaces de reticularse con UV, que tienen metacrilatos polifuncionales, activables con radiación u oligómeros de acrilato y un
20 fotoiniciador. En la WO 93/09152 se describen adhesivos por contacto, de fusión caliente (*hotmelt*), reticulados por UV, los cuales contienen monómeros copolimerizados con un fotoiniciador, que tienen baja temperatura de transición vítrea así como monómeros multifuncionales.

25 En el caso de adhesivos por contacto que son capaces de reticularse por radiación, la cohesión, es decir la consistencia interna de la capa de adhesivo, se logra mediante reticulación inducida fotoquímicamente después de recubrir el soporte con el pegante.

La adhesión (adherencia al sustrato) y la cohesión son propiedades opuestas en la aplicación industrial. Las medidas que producen un mejoramiento de la adhesión conducen generalmente de manera simultánea a un empeoramiento de la cohesión y viceversa.

30 Por lo tanto, se desean medidas que mejoren tanto la cohesión como también la adhesión, que mejoren al menos una de las dos propiedades pero no a expensas de la otra. También es importante una alta estabilidad al calor del pegamento, es decir que a temperaturas superiores el pegamento debe resistir cargas mecánicas.

Principalmente, en caso de aplicaciones industriales, ante todo en caso de cintas adhesivas para ensamblaje, una alta resistencia al calor es muchas veces decisiva para la aplicación de un pegante.

35 De conformidad con esto se encontró la utilización de los adhesivos por contacto, definidos al inicio, para la producción de artículos autoadhesivos.

El adhesivo por contacto utilizado de acuerdo con la invención contiene, como componentes esenciales, polímeros A) y compuestos B).

Sobre los polímeros A)

El polímero A) está estructurado preferentemente por compuestos polimerizables por radicales libres (monómeros).

40 El polímero preferiblemente está constituido en al menos 40 % en peso, particularmente preferible en al menos 60 % en peso, muy particularmente preferible en al menos 80 % en peso, de los llamados monómeros principales.

45 Los monómeros principales se seleccionan de alquil (de C_1 - C_{20}) (met)acrilatos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, viniloaromáticos con hasta 20 átomos de C, nitrilo insaturados etilénicamente, vinilohaluros, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Han de mencionarse, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo con un residuo de alquilo de C₁-C₁₀, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. Principalmente son adecuadas las mezclas de los (met)acrilatos de alquilo. Ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinilo de ácido versático y acetato de vinilo.

- 5 Como compuestos aromáticos de vinilo se consideran viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 10 Como éteres de vinilo han de mencionarse, por ejemplo, éter de metilvinilo o éter isobutilo-vinilo. Se prefieren éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C.

Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno.

Como monómeros principales se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo (de C₁ a C₁₀), principalmente acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁ a C₈, en cuyo caso particularmente se prefieren los acrilatos respectivos.

- 15 Muy particularmente se prefieren acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico.

- 20 Otros monómeros también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos hidroxilo, principalmente (met)acrilatos de hidroxialquilo de C₁-C₁₀), (met)acrilamida y monómeros que contienen grupos ureido tales como (met)acrilatos de ureido.

Como otros monómeros pueden mencionarse además mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino- (met-)acrilatos como 2-aminoetil-(met)acrilato.

- 25 Monómeros que tienen aparte del enlace doble además otros grupos funcionales como, por ejemplo, isocianato, amino, hidroxilo, amida o glicidilo, pueden mejorar la adherencia, por ejemplo. También se toman en consideración principalmente lactamas cíclicas como N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

- 30 El polímero se constituye preferiblemente de al menos un 40 % en peso, particularmente preferible de al menos 60 % en peso y muy particularmente preferible de al menos 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, principalmente de los (met)acrilatos de alquilo arriba mencionados.

Se trata, principalmente, de un polímero capaz de reticularse mediante radiación con luz rica en energía, por ejemplo luz UV o haces de electrones.

- 35 De manera correspondiente, el polímero es capaz de reticularse, por ejemplo, si los protones de hidrógeno pueden desprenderse fotoquímicamente, usando principalmente también un fotoiniciador o mediante haces de electrones, de la cadena principal del polímero, de tal modo que se genere un radical que puede seguir reaccionando químicamente.

El adhesivo por contacto contiene una mezcla de fotoiniciadores.

- 40 Un fotoiniciador puede ser, por ejemplo, un así llamado α-disociadores, los cuales son fotoiniciadores que disocian un enlace químico de modo que se generan so radicales que inician más reacciones de reticulación o de polimerización.

Pueden mencionarse, por ejemplo, óxido de acilofosfina (Lucirin®, marca de la BASF), hidroxialquilfenonas (por ejemplo Irgacure®184), derivados de benzoina, derivados de bencilo, dialquiloxiacetofenonas.

- 45 Principalmente puede tratarse de los llamados agentes de abstracción de H, que desprenden un átomo de hidrógeno de la cadena del polímero, por ejemplo se trata de fotoiniciadores con un grupo de carbonilo. Este grupo carbonilo se mete en un enlace C-H formando una agrupación C-C-O-H.

Aquí pueden mencionarse principalmente acetofenona, benzofenona y sus derivados.

Pueden utilizarse ambas clases de fotoiniciadores, solos o también en mezcla.

Al menos uno de los fotoiniciadores se enlaza al polímero A).

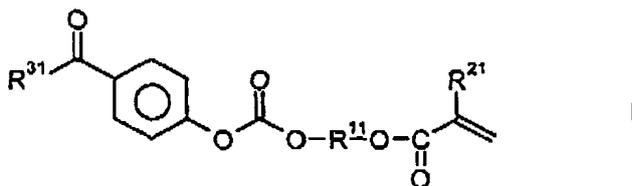
5 Particularmente se prefiere un fotoiniciador, que se incorpora a la cadena de polímero mediante copolimerización por radicales libres. Para esto, el fotoiniciador contiene preferiblemente un grupo de acrílo o (met)acrilo.

Fotoiniciadores copolimerizables adecuados son derivados de acetofenona o benzofenona, que contienen, preferiblemente, al menos un grupo etilénicamente insaturado. Los grupos insaturados etilénicamente son preferiblemente un grupo acrílo o un grupo metacrilo.

10 El grupo etilénicamente insaturado puede estar directamente enlazado al anillo de fenilo del derivado de acetofenona o benzofenona. En general, un grupo espaciador se encuentra entre el anillo de fenilo y el grupo etilénicamente insaturado.

El grupo espaciador puede contener, por ejemplo, hasta 100 átomos de C.

15 Derivados adecuados de acetofenona o benzofenona se describen, por ejemplo, en EP-A-346 734, EP-A-377199 (reivindicación 1.), DE-A-4 037 079 (reivindicación 1.) y DE-A-3 844 444 (reivindicación 1.) y también se revelan en la presente solicitud por medio de esta referencia. Los derivados preferidos de acetofenona y benzofenona son aquellos de la fórmula



En la que R¹¹ representa un residuo orgánico con hasta 30 átomos de C, R²¹ representa un átomo de H o un grupo de metilo y R³ representa un grupo fenilo opcionalmente sustituido o un grupo de alquilo de C₁-C₄.

20 R¹¹ representa particularmente preferible un grupo alquileo, principalmente un grupo de alquileo de C₂-C₈.

R³¹ representa particularmente preferible un grupo metilo o un grupo fenilo.

El adhesivo por contacto de la invención contiene preferiblemente 0,0001 a 0,5 mol, particularmente preferible 0,0002 a 0,1, muy particularmente preferible 0,003 a 0,01 mol del fotoiniciador, del grupo molecular enlazada al polímero, efectiva como fotoiniciador, por 100 g de la suma en peso de A) + B).

25 El polímero A) tienen un valor K de 30, a 90, principalmente de 30 a 80, particularmente preferible de 40 a 60, medido en tetrahidrofurano (solución al 1%, 21°C).

30 El valor K según Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad de la composición polimérica. El peso molecular enlazado con el rango del valor K es mucho más alto que el peso molecular de los compuestos B). El peso molecular promedio en número de A del polímero A) es en general al menos el doble, principalmente al menos 10 veces más alto que el de los compuestos B).

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero es preferiblemente de -60 a +10°C, particularmente preferible -55 a 0°C, muy particularmente preferible -55 a -10°C.

35 La temperatura de transición vítrea del polímero puede determinarse según métodos usuales como termoanálisis diferencial o Differential Scanning Calorimetric (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la llamada "midpoint temperature".

Los polímeros A) pueden prepararse mediante copolimerización de los componentes monoméricos utilizando los iniciadores usuales de polimerización así como opcionalmente los reguladores, en cuyo caso, a las temperaturas usuales, se polimeriza en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o en hidrocarburos líquidos, o en solución. Los polímeros se preparan preferiblemente mediante polimerización de los monómeros en solventes (polimerización

- en solución), principalmente en solventes de un rango de ebullición de 50 a 1500°C, preferiblemente de 60 a 120°C utilizando las cantidades usuales de iniciadores de polimerización, las cuales se encuentran generalmente en 0,01 a 10, principalmente a 0,1 a 4 % en peso, respecto del peso total de los monómeros. Como solventes se consideran principalmente alcoholes, como metanol, etanol, n- e iso-propanol, n- e iso-butanol, preferiblemente isopropanol y/o isobutanol así como hidrocarburos como tolueno y principalmente bencinas de un rango de ebullición de 60 a 120°C. Además, pueden usarse cetonas, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ésteres, en caso de acetatos de etilo así como mezclas de solventes del tipo mencionado, en cuyo caso se prefieren mezclas que contienen isopropanol y/o isobutanol en cantidades de 5 a 95, principalmente de 10 a 80, preferiblemente de 25 a 60 % en peso, respecto de la mezcla empleada de la solución.
- 5
- 10 En la polimerización en solución como iniciadores de polimerización se consideran, por ejemplo, compuestos azo, peróxidos de cetona y peróxidos de alquilo.
- Después de la polimerización en solución pueden separarse los solventes opcionalmente bajo presión reducida, en cuyo caso se opera a temperaturas elevadas, por ejemplo en el rango de 100 a 150°C. Los polímeros pueden emplearse luego en estado libre de solvente, es decir como material fundido. En algunos casos también es ventajoso preparar los polímeros mediante polimerización en sustancia, es decir sin el uso conjunto de un solvente, en cuyo caso puede trabajarse por cargas o también de manera continua, por ejemplo según los datos de la US-PS 4 042 768.
- 15
- Sobre los compuestos B)
- Como compuestos B) se toman en consideración monómeros usuales capaces de polimerizarse por radicales libres con fórmula química estructural definida y un peso molecular real por debajo de 200 g/mol (en lo sucesivo denominados como compuestos B1).
- 20
- Los compuestos B1 tienen un grupo capaz de polimerizarse.
- Como compuestos B1 han de mencionarse, principalmente, los monómeros especificados arriba, a partir de los cuales puede constituirse el polímero A). Principalmente han de mencionarse los monómeros de acrílo con un grupo acrílo o metacrilo.
- 25
- Otros compuestos B que no caen bajo B1 se nombran en lo sucesivo B2.
- Los compuestos B son, principalmente, compuestos de (met)acrilato, se prefieren respectivamente los compuestos de acrilato, es decir los derivados del ácido acrílico.
- 30
- Compuestos preferidos de (met)acrilato B2 contienen 2 a 20, preferible 2 a 10 y muy particularmente preferible 2 a 5 enlaces dobles etilénicamente insaturados, capaces de copolimerizarse.
- El peso molecular promedio en peso M_w de los compuestos B2 se encuentra preferiblemente por debajo de 5000, particularmente preferible por debajo de 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación de gel con poliestireno como estándar y tetrahidrofurano como eluyente). Muy particularmente preferible se encuentra por debajo de 2000 y principalmente por debajo de 1000 g/mol. El M_w de B2 es particularmente preferible mayor a 250 y muy particularmente preferible mayor a 400 g/mol.
- 35
- Como compuestos de (met)acrilato pueden mencionarse ésteres de ácido (met)acrílico y principalmente ésteres de ácido acrílico de alcoholes polifuncionales, principalmente de aquellos que además de grupos hidroxilo no contienen otros grupos funcionales o contienen a lo sumo grupos de éter. Ejemplos de tales alcoholes son, por ejemplo, alcoholes bifuncionales como etilenglicol, propilenglicol y sus representantes condensados superiores como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol etc., butandiol, pentandiol, hexandiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, tales como bisfenoles etoxilados o propoxilados, ciclohexandimetanol, alcoholes trifuncionales y de más alta funcionalidad, tales como glicerina, trimetilolpropano, butantriol, trimetiloletano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol y los alcoholes alcoxilados correspondientes, principalmente etoxi- y propoxilados.
- 40
- Los productos de alcoxilación pueden obtenerse de manera conocida mediante reacción de los alcoholes citados anteriormente con óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno o de propileno. Por grupo de hidroxilo, el grado de alcoxilación es preferiblemente de 0 a 10, es decir 1 mol de grupo hidroxilo puede alcoxilarse preferiblemente con hasta 10 moles de óxidos de alquileo.
- 45
- Como compuestos de (met)acrilato pueden mencionarse además (met)acrilatos de poliésteres, en cuyo caso se trata de (met)acrilatos de poliésteroles.
- 50

- 5 Como poliésteres se toman en consideración, por ejemplo, aquellos tal como pueden prepararse mediante esterificación de ácidos policarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, con polioles, preferiblemente dioles. Las materias primas de partida para tales poliésteres que contienen grupos hidroxilo son conocidos para el experto en la materia. Como ácidos dicarboxílicos pueden emplearse preferiblemente ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido o-ftálico, sus isómeros y productos de hidrogenación así como derivados capaces de esterificarse, como anhídridos o ésteres de dialquilo de los ácidos mencionados. Como polioles se toman en consideración los alcoholes arriba mencionados, preferiblemente etilenglicol, propilenglicol-1,2 y -1,3, butandiol-1,4, hexandiol-1,6, neopentilglicol, ciclohexandimetanol así como poliglicoles del tipo del etilenglicol y propilenglicol.
- 10 (Met)acrilatos de poliésteres pueden prepararse en varias etapas o también en una etapa, tal como se describe, por ejemplo, en EP 279 303, a partir de ácido acrílico, ácido policarboxílico, poliol.
- Además, los compuestos B) pueden ser, por ejemplo, (met)acrilatos de epóxido o uretano.
- (Met)acrilatos de epóxido son, por ejemplo, aquellos, tal como pueden obtenerse mediante reacción de olefinas epoxidadas o poli- o mono- o diglicidiléteres, como bisfenol-A-diglicidiléter, con ácido (met)acrílico.
- 15 La reacción es conocida por el experto en la materia y se describe, por ejemplo, en R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, Londres 1984.
- Los (met)acrilatos de uretano son principalmente productos de reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poli- o diisocianatos (véase también R. Holmann, U.V. and E.B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, Londres 1984). Como compuestos B son adecuados principalmente compuestos B2 y mezclas de B2 y B1.
- 20 Los compuestos B) se componen preferiblemente en total de al menos 50 % en peso particularmente preferible de al menos 75 % en peso de compuestos B2). Compuestos B2 preferidos son los ésteres de ácido (met)acrílico, arriba especificados.
- En total, para compuestos B), independientemente de si se trata de B1, B2 o mezclas de B1 y B2, es válido que a 21°C, 1 bar éstos son líquidos.
- 25 La viscosidad de los compuestos B, o de la mezcla de los compuestos B es preferiblemente de 0,01 a 50 mPas, particularmente preferible de 0,04 a 10 mPas a 23°C, 1 bar, medida de acuerdo con DIN EN ISO 3219; muy particularmente preferible la viscosidad es de 0,04 a 2 y principalmente de 0,04 a 1 mPas.
- En el producto, los compuestos B o la mezcla de los compuestos B tienen 1 a 5, preferiblemente 1 a 3, particularmente preferible 1,5 a 2,5 grupos capaces de polimerizarse por molécula.
- Respecto de la mezcla de A) y B)
- 30 El adhesivo por contacto contiene como aglutinante una mezcla de A) y B), en cuyo caso el contenido en peso de A) es preferiblemente de máximo 99 % en peso, particularmente preferible de máximo 95 % en peso y preferiblemente de al menos 30 % en peso, particularmente preferible de al menos 50 o de al menos 60 % en peso.
- De manera correspondiente el contenido en peso de B) es preferiblemente de máximo 70 % en peso, particularmente preferible de máximo 50 % en peso o de máximo 40 % en peso y preferiblemente de al menos 1 % en peso, particularmente preferible de al menos 5 % en peso.
- 35 Rangos de peso adecuados de A) y B) son principalmente:
- Para A): 99 a 30% en peso, particularmente preferible 95 a 50% en peso, muy particularmente preferible 95 a 60 % en peso y principalmente 95 a 70 % en peso
- Para B): de manera correspondiente 1 a 70 % en peso, particularmente preferible 5 a 50 % en peso, muy particularmente preferible 5 a 40 % en peso y principalmente 5 a 30 % en peso
- 40 Todos los datos de peso para A) y B) se refieren en tal caso a la suma de pesos de A) y B).
- La mezcla de A) y B) puede prepararse según métodos usuales.
- Preferiblemente se calienta polímero A), por ejemplo a temperaturas entre 50 y 130°C, y los compuestos A) se incorporan revolviendo, opcionalmente juntos con otras sustancias aditivas.

Respecto de adhesivos por contacto

Los adhesivos por contacto pueden componerse solamente de la mezcla de A) y B).

Agua u otros solventes, por ejemplo de la polimerización en solución de A), se encuentran presentes a lo sumo, preferiblemente, en cantidades bajas.

- 5 Preferiblemente, el adhesivo por contacto contiene menos de 5 partes en peso, principalmente menos de 2 o menos de 1 parte en peso de agua y/o solvente por 100 partes en peso de la suma de pesos de A) y B). Particularmente se prefiere el adhesivo por contacto esencialmente libre de agua y de otros solventes.

10 El adhesivo por contacto contiene una mezcla de fotoiniciadores (véase arriba). Siempre que no se trata de un fotoiniciador enlazado al polímero, El fotoiniciador se adiciona a la mezcla de A) y B) o ya a los componentes A) o B).

Otros aditivos que pueden adicionarse al adhesivo por contacto son, por ejemplo, materiales de carga, colorantes, agentes de control de flujo y principalmente tackifier (resinas de pegamento).

15 Tackifier (promotores de pegamento) son, por ejemplo, resinas naturales, como resinas de colofonia y sus derivados generados por desproporción o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenación. Estos pueden presentarse en su forma salina con, por ejemplo, contraiones (cationes) mono- o polivalentes o preferible en su forma esterificada. Los alcoholes que se usan para esterificación pueden ser mono- o polivalentes. Ejemplos son metanol, etandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propantol, pentaeritrol.

20 Además también se usan resinas de hidrocarburos, por ejemplo resinas de cumaron-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos-CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, a-metilestireno, viniltolueno.

25 Como tackifier también se usan, cada vez más, poliacrilatos que tienen un bajo peso molecular. Preferiblemente, estos poliacrilatos tienen un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 30 000. Los poliacrilatos se componen preferiblemente de, en al menos 60, principalmente en al menos 80 % en peso, (met)acrilatos de alquilo de C_1-C_8 .

Tackifier preferidos son resinas naturales o químicamente modificadas de colofonia. Las resinas de colofonia se componen en su parte preponderante de ácido abiético o derivados de ácido abiético.

La cantidad en peso de los tackifier (promotores de pegamento) es, por ejemplo, de 5 a 100 partes en peso, particularmente preferible 10 a 50 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de la suma de pesos de A) + B).

- 30 Los adhesivos por contacto se usan preferiblemente como adhesivos por contacto en fusión; es decir, se aplican desde la fusión sobre los soportes deseados.

Principalmente son adecuados los adhesivos por contacto o los pegamentos fundidos de acuerdo con la invención para la preparación de artículos autoadhesivos como etiquetas, cintas pegantes o láminas adhesivas, por ejemplo láminas protectoras.

- 35 Los artículos autoadhesivos se componen de un soporte y una capa del pegamento aplicada por uno o ambos lados, preferiblemente por un lado.

El material del soporte puede ser, por ejemplo, papel, láminas plásticas de poliolefinas o de PVC.

Los artículos autoadhesivos se producen principalmente aplicando el adhesivo por contacto sobre el soporte y efectuando a continuación una reticulación con luz UV o haces de electrones.

- 40 La energía de radiación puede ser, por ejemplo, 10 mJ/cm² a 1500 mJ/cm² del área irradiada.

Como artículos autoadhesivos se prefieren etiquetas o cintas pegantes para ensamblaje.

Además, se prefieren láminas de protección. Las láminas de protección deben proteger objetos durante su transporte o almacenamiento. Las láminas de protección pueden retirarse con la mano del producto sin dejar residuos.

Los artículos autoadhesivos son adecuados para los más diversos sustratos. Los sustratos pueden ser, por ejemplo, de metales, papel, cartón, madera, plásticos, etc.

En general se logra una muy buena adhesión y cohesión.

- 5 Principalmente también se mejora la estabilidad al calor; es decir, los pegamentos se mantienen también a altas temperaturas. Las mezclas o adhesivos por contacto de la invención también son adecuados particularmente para cintas pegantes de ensamblaje que se usan en la producción industrial, por ejemplo, de vehículos.

Ejemplos

Materiales usados

- 10 acResin® A 258 UV: copolímero curable por radiación de monómeros de acrílico y un derivado copolimerizable de benzofenona (véase fórmula I) Laromer® LR 8863: triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (0,07 - 0,13 mPas) Irgacure® 184: hidroxiciclohexilfenilcetona, fotoiniciador Darocure® 1173: fotoiniciador

Preparación de los adhesivos por contacto

Siempre que se usó un fotoiniciador separado, éste se disolvió a 70°C en el compuesto B (Laromer).

- 15 El polímero A (acResin) se calentó a 100°C y se incorporó revolviendo el compuesto B calentado a 70°C o la solución citada anteriormente.

Con el adhesivo por contacto (temperatura del pegamento 95°C), mediante una rasqueta de viga se recubre directamente la lámina correspondiente (véase tablas sobre los ejemplos 1 a 3) (cantidad de aplicación de pegamento 5 - 6 g secos/m²).

Después se irradió la lámina con luz UV. La dosis de irradiación se indica en las tablas.

- 20 El soporte recubierto con el adhesivo de contacto se cortó en tiras de ensayo de 25 mm de ancho. Para determinar la consistencia al corte se pegan las tiras de ensayo con un área de pegamento de 25 mm² sobre el área de ensayo (véanse ejemplos), se ruedan 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso, se almacenan 10 min (en clima normal, 50 % de humedad relativa del aire, 1 bar, 23°C) y a continuación se cargan colgando con un 1 kg de peso (en clima normal). La medida para la consistencia al corte fue el tiempo hasta la caída del peso; se calculó respectivamente el promedio de 5 mediciones.
- 25

- 30 Al determinar la resistencia al pelado (adhesión) se pegó respectivamente una tira de prueba de 2,5 cm de ancho al área de prueba (véanse ejemplos) y se enrolló 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso. Después se sujetó con un extremo en la mandíbula superior de una máquina de ensayo de tracción – estiramiento. La tira adhesiva se retira de la superficie de ensayo con 300 mm/min bajo un ángulo de 180°; es decir, la tira adhesiva se dobló y se retiró paralelamente a la chapa de ensayo y se midió el esfuerzo requerido para esto. La medida para la resistencia al pelado fue la fuerza en N/2,5 cm, que resultó como valor promedio de cinco mediciones.

La resistencia al pelado se determinó 24 horas después de el pegamento. Después de este tiempo la fuerza de pegadura se ha formado completamente.

- 35 Para el ensayo SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature, estabilidad al calor) se preparan muestras para el ensayo de corte y se cargan con 1 kg. Las muestras se suspenden luego en una estufa de secado climatizado y se eleva la temperatura con 0,5°C/min. Como medida para la consistencia al calor es válida la temperatura a la que cae el peso.

Ejemplo 1: Mezcla de acResin A 258 UV, Laromer LR 8863 y Irgacure 184; 100:5:5 (partes en peso)

60 g/m ² sobre soporte Hostaphan RN 36 (lámina de poliéster) Aplicación cintas de ensamblaje	Resistencia al pelado en acero después de tiempo de contacto de 24 h	Resistencia al pelado sobre PE después de un tiempo de contacto de 24 h	Adhesión al corte temperatura de falla (1kg 25x25 mm) sobre acero
Ejemplo 1 Reticulación con 30 mJ/cm ²	19,6 N/25 mm	11,4 N/25 mm	144°C

ES 2 369 218 T3

(continuación)

60 g/m ² sobre soporte Hostaphan RN 36 (lámina de poliéster) Aplicación cintas de ensamblaje	Resistencia al pelado en acero después de tiempo de contacto de 24 h	Resistencia al pelado sobre PE después de un tiempo de contacto de 24 h	Adhesión al corte temperatura de falla (1kg 25x25 mm) sobre acero
Ejemplo comparativo 1 acResin A 258 UV reticulación con 30 mJ/cm ²	14,9 N/25 mm	8,5 N/25 mm	121°C

Ejemplo 2: Mezcla de acResin A 258 UV, Laromer LR 8863 y Irgacure 184; 100:5:1 (partes en peso)

20 g/m ² sobre soporte de OPP (polipropileno orientado) Aplicación etiquetas de lámina	Resistencia al pelado sobre vidrio después de tiempo de contacto de 24 h	Resistencia al corte sobre acero 1 kg/25x25 mm a 23°C
Ejemplo 2 Reticulación con 20 mJ/cm ²	9,0 N/25 mm	> 100 h
Ejemplo comparativo 2 acResin A 258 UV Reticulación con 20 mJ/cm ²	8,3	49 h

Ejemplo 3: Mezcla de acResin A 258 UV, Laromer LR 8863 y Darocure 1173; 100:40:5 (partes en peso)

5 g/m ² sobre soporte PE (polietileno) almacenamiento de los pegamentos 1 semana /50°C y 80% de humedad relativa de aire (aplicación lámina)	Valores de pelado sobre acero AFERA y residuos después de retirar la lámina de protección	Valores de pelado sobre policarbonato y residuos después de retirar la lámina de protección
Ejemplo 3 Reticulación con 40 mJ/cm ²	1,9 apenas residuos	1,7 apenas residuos
Ejemplo comparativo 3 acResin A 203 UV Reticulación con 40 mJ/cm ²	9,3 residuos visibles	8,6 residuos visibles

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un adhesivo por contacto para la preparación de artículos autoadhesivos que se compone de un soporte y de una capa de pegamento aplicada por uno o ambos lados que contiene como aglutinante una mezcla de
- A) un polímero que puede obtenerse por polimerización de compuestos polimerizables por radicales libres, y
- 5 B) compuestos con grupos insaturados etilénicamente, polimerizables por radicales libres (brevemente, grupos polimerizables) y un peso molecular promedio en peso M_w menor que 5000 g/mol,
- en cuyo caso el pegamento contiene una mezcla de fotoiniciadores, en cuyo caso al menos uno de los fotoiniciadores está enlazado al polímero A) y el fotoiniciador no enlazado al polímero A) se adiciona a la mezcla de A) y B) o a los componentes A) o B) y en cuyo caso el polímero A) tiene un valor K de 30 a 90, medido como solución al 1% en peso en tetrahidrofurano a 21°C.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero está constituido en al menos 40 % en peso de (met)acrilatos.
3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** el polímero tiene un peso molecular promedio que es al menos dos veces más alto que el peso molecular de B).
- 15 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el polímero tiene un valor K de 30 a 80 (tetrahidrofurano, solución al 1 % en peso, 21°C).
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el polímero es un polímero en solución.
6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** los compuestos B) son líquidos a 21°C, 1 bar y tienen una viscosidad de 0,05 a 50 Pas.
- 20 7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** los compuestos B) contienen en promedio 1 a 5 grupos polimerizables por molécula.
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** los grupos polimerizables de los compuestos B son grupos acrílico o metacrilo.
9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** los compuestos B) son ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polihídricos, opcionalmente alcoxilados.
- 25 10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el contenido en peso de los compuestos B) es de 5 a 70 % en peso, respecto de la suma de pesos de A) +B).
11. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** el adhesivo por contacto contiene 0,0001 a 0,5 mol de un fotoiniciador o de un grupo de fotoiniciador por 100g de la suma de pesos del polímero A) y de los compuestos B).
- 30 12. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el adhesivo por contacto contiene menos de 5 partes en peso de agua o solvente, respecto de 100 partes en peso de la suma de pesos de A) y B).
13. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de etiquetas, láminas o cintas autoadhesivas.
14. Etiquetas, láminas o cintas autoadhesivas que pueden obtenerse con la utilización según la reivindicación 13.