

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 765**

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: **02012005 .1**  
96 Fecha de presentación: **31.05.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1270699**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **MASA ADHESIVA, EN ESPECIAL PARA SUPERFICIES NO POLARES.**

30 Prioridad:  
**20.06.2001 DE 10129609**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.12.2011**

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 2 369 765 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Masa adhesiva, en especial para superficies no polares

5 La invención se refiere a masa adhesivas basadas en polímeros de bloques, dichos polímeros de bloques contienen por lo menos la unidad P(A)-P(B)-P(A) formada por un bloque polimérico central P(B) y dos bloques poliméricos P(A) que rodean al bloque polimérico central P(B) o la unidad P(B)-P(A)-P(B) formada por un bloque polimérico central P(A) y dos bloques poliméricos P(B) que rodean al bloque polimérico central P(A), al uso de tales masas adhesivas y a un procedimiento para su fabricación.

En la industria están adquiriendo una importancia creciente los procesos de termofusión (hotmelt, termosellado) con una técnica de recubrimiento sin disolventes para la fabricación de masas adhesivas.

10 En general, las exigencias ecológicas y los costes crecientes impulsan el proceso de desarrollo de este tipo de masas adhesivas. Aparte de los sistemas SIS (copolímeros de estireno-isopreno-estireno) se están aplicando cada vez más polímeros acrílicos en forma de masa fundida como capa polimérica sobre los materiales de soporte. Por otro lado, para aplicaciones especiales se necesitan cintas adhesivas que tengan una desgasificación muy reducida. Esto puede asegurarse solamente con el procedimiento de termosellado (hotmelt), porque los recubrimientos convencionales en solución contienen siempre pequeñas cantidades de disolventes residuales.

15 Seguirá creciendo la demanda de masas adhesivas acrílicas para superficies no polares. En la industria se está forzando el uso de plásticos, debido a la reducción de peso frente a los metales convencionales; por consiguiente, cada vez se están realizando más uniones pegadas sobre estos sustratos. Los poliácridatos tienen muchos grupos éster, lo cual los convierte en relativamente polares y por ello las resinas polares resultantes solamente pueden utilizarse para reforzar la fuerza adhesiva. Es cierto que tienen un buen poder adhesivo sobre superficies polares, como el acero, pero su poder adhesivo es moderado sobre superficies no polares y resulta insuficiente para la mayoría de ámbitos de aplicación.

20 En la patente US 4,418,120 A se describen masas adhesivas reticuladas con resinas de ésteres de colofonia, que poseen un buen poder adhesivo sobre el polipropileno. Debido al carácter insaturado de la resina, estas masas adhesivas tienen una estabilidad reducida frente a la radiación UV. También es relativamente bajo el poder adhesivo sobre superficies no polares. En la patente US 4,726,982 A se describen masas adhesivas reticuladas de gran poder adhesivo sobre pinturas y barnices. Los copolímeros de ésteres acrílicos y N-vinil-2-pirrolidona se mezclan con agentes adherentes del tipo poli(metacrilato de isobornilo), ésteres de pentaeritrita de resinas de colofonia y resinas mixtas alifático-aromáticas. También en este caso se emplean resinas relativamente polares para aumentar el poder adhesivo sobre superficies no polares. La mayoría de agentes adherentes descritos poseen compuestos insaturados, que en el proceso de termofusión (hotmelt) provocan gelificaciones, aparte de que los compuestos insaturados sufren además alteraciones o deterioros después del pegado cuando se exponen a la luz UV y, por ello, empeoran las propiedades técnicas de la unión pegada después de un período de tiempo prolongado.

35 En el documento EP 707 604 A1 se describen macromonómeros de polietileno/butileno que se copolimerizan con acrilatos. De este modo se forman fases de menor temperatura de transición vítrea, que a su vez facilitan la aplicación de estas masas adhesivas sobre superficies no polares y, de este modo, asegurar un gran poder adhesivo sobre el PE y el PP. El inconveniente estriba en el bajo grado de conversión del procedimiento de polimerización descrito. Además, los macromonómeros copolimerizan estadísticamente, de modo que no pueden formarse dominios. Tales dominios permitirían la generación de regiones, en las que serían solubles incluso las resinas no polares. Por este motivo se consigue un poder adhesivo relativamente bajo con estas cintas adhesivas sobre superficies marcadamente no polares.

40 Por otro lado, los poliácridatos descritos se procesan con muchas dificultades en forma de masas termofusibles (hotmelt) porque el alto contenido de monómero residual influye negativamente en el proceso de concentración y las migraciones dentro de la cinta adhesiva pueden influir negativamente en las propiedades técnicas de la unión pegada a largo plazo.

En el documento US 20010044024 A se describen masas adhesivas basadas en un núcleo de mercaptano y segmentos poliméricos acrílicos.

45 A diferencia de ellas, los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) son elastómeros muy utilizados para masas adhesivas procesadas en forma de hotmelt (termofusibles) [procedimiento de fabricación: US 3,468,972 A; US 3,595,941 A; aplicación en masas adhesivas: US 3,239,478 A; US 3,935,338 A] que tienen un gran poder adhesivo sobre superficies no polares. La buena procesabilidad se consigue con un peso molecular bajo y una morfología especial [EP 0 451 920 B1]. Estas masas adhesivas pueden reticularse muy bien con la luz UV en pre-

sencia de fotoiniciadores o de radiación electrónica, porque los bloques centrales contienen un gran número de dobles enlaces.

5 Con todo, estos elastómeros presentan inconvenientes, por ejemplo un fuerte envejecimiento cuando se exponen a la luz UV (es decir, también a la luz solar) y a una atmósfera que contenga oxígeno/ozono. Además, gracias a la formación de dominios de bloques "duros" de poliestireno se evita el corrimiento sobre superficies no polares. Lo mismo se aplica a otros polímeros de bloques, que tienen por lo menos un bloque central que contiene un doble enlace [US 5,851,664 A]. Otra propiedad de los copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno muy desfavorable para la aplicación es su resistencia relativamente escasa al cizallamiento con calor. Por consiguiente, estas masas no son adecuadas para el uso a temperaturas elevadas.

10 En la patente US 5,314,962 A se describen copolímeros de bloques A-B-A como elastómeros para masas adhesivas, que, como criterio de formación cohesiva, poseen la formación de dominios A. Pero, a través de la elección de los comonómeros empleados solamente se consigue un poder adhesivo escaso sobre superficies no polares. Además, estos polímeros no son compatibles con resinas no polares.

15 En el documento EP 0 921 170 A1 se describen masas adhesivas basadas en copolímeros de bloques acrílicos A-B-A con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, modificadas por adición de resinas. Tampoco en este caso, debido a la elección de los comonómeros y de las resinas añadidas, se consigue realiza un buen poder adhesivo sobre superficies no polares.

20 En los documentos EP 0 408 429 A1 y EP 0 408 420 A1 se describen polímeros de bloques A-B-A, que se sintetizan mediante una polimerización aniónica viva. Pero, por carecer de la porción de ácido acrílico, estos polímeros no son apropiados para masas adhesivas, porque la cohesión interna del bloque central es demasiado pequeña y para las uniones pegadas sobre acero se necesita por lo menos una pequeña porción de monómeros polares. Debido a la polimerización aniónica no pueden utilizarse como comonómeros el ácido acrílico ni otros acrilatos que posean grupos funcionales hidroxilo, p.ej. el acrilato de hidroxietilo. Además, una vez más, con el uso de polímeros convencionales que forman dominios, p.ej. el PMMA o el poliestireno, se evita el corrimiento muy eficaz sobre superficies no polares.

25 En la patente US 5,166,274 A, para compensar esta carencia de ácido acrílico, se hidrolizan polímeros de bloques de metacrilato de tert-butilo para liberar grupos funcionales ácido carboxílico. Pero este método no puede aplicarse a escala industrial a las masas adhesivas, porque el paso de la hidrólisis requiere mucha dedicación de tiempo y genera muchos costes.

30 En la patente US 6,069,205 A se describen copolímeros de dos y tres bloques, que pueden sintetizarse por polimerización a través de una transferencia atómica y pueden utilizarse como masas adhesivas. Tampoco este método es apropiado para la fabricación de masas adhesivas, porque los compuestos de metales pesados se emplean en cantidades catalíticas relativamente grandes y que tienen que eliminarse después mediante costosos procesos de extracción.

35 En el documento EP 1 008 640 A1 se describen copolímeros de bloques de estireno, que poseen un bloque central de acrilato, formado por los habituales acrilatos de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>. Con la limitación de los comonómeros y, relacionadas con ello, las resinas utilizables que pueden conseguirse con estos polímeros poseen un poder adhesivo escaso sobre sustratos no polares. Además, para la fabricación de estos polímeros se emplean sales metálicas (de modo similar a la patente US 6,069,205 A), que después tienen que eliminarse de forma costosa antes de la fabricación de las cintas adhesivas.

40 Es, pues, objeto de la invención desarrollar masas adhesivas mejoradas de base poliacrilato, que no tengan los inconvenientes del estado de la técnica o los tengan en menor grado.

45 De modo sorprenden y no previsible para los expertos, este objeto se logra con las masas adhesivas de la invención, que se definen con mayor detalle en las reivindicaciones. Las reivindicaciones principales se refieren en especial a masas adhesivas que poseen un comportamiento de envejecimiento mejor que las masas SIS, un poder adhesivo sobre superficies no polares mayor que las masas adhesivas convencionales de poliacrilatos A-B-A pertenecientes al estado de la técnica así como una excelente compatibilidad con las resinas marcadamente no polares.

Por consiguiente, la invención se refiere a una masa adhesiva basada de polímeros de bloques, dichos polímeros de bloques tienen por lo menos una unidad formada por tres bloques poliméricos consecutivos, los tres bloques poliméricos consecutivos se eligen entre el grupo formado por los bloques poliméricos P(A) y P(B), y en ellos:

- 50 - P(A) significa un bloque de homopolímero o de copolímero, que puede obtenerse a partir de un componente A, que consta por lo menos de un monómero A<sub>1</sub>,  
 - el monómero A<sub>1</sub>, que será por lo menos uno, es un macromonómero acrílico que se ajusta a la fórmula general



en la que  $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^{\text{II}}$  es un resto alquilo alifático, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, sin sustituir o sustituido, que tiene más de 30 átomos de carbono y el peso molecular medio  $M_N$  del por lo menos un macromonómero se sitúa entre 492 g/mol y 30.000 g/mol;

- 5 - P(B) significa un bloque de homopolímero o de copolímero, que puede obtenerse a partir de un componente B, formado por lo menos por un monómero B1, dicho bloque polimérico P(B) tiene una temperatura de reblandecimiento comprendida entre  $-80^\circ\text{C}$  y  $+20^\circ\text{C}$ ;
- los bloques poliméricos P(A) no pueden formar una mezcla homogénea con los bloques poliméricos P(B).

- 10 Los polímeros de bloques de la masa adhesiva de la invención contienen, pues, por lo menos la unidad P(A)-P(B)-P(A), formada por un bloque polimérico central P(B) y dos bloques poliméricos P(A) que rodean al bloque polimérico central P(B) y/o la unidad estructural inversa, a saber, por lo menos la unidad P(B)-P(A)-P(B), formada por un bloque polimérico central P(A) y dos bloques poliméricos P(B) que rodean al bloque polimérico central P(A), con la condición recién definida para los bloques poliméricos P(A) y P(B).

- 15 Los copolímeros de bloques para la masa adhesiva de la invención pueden sintetizarse en las más diversas estructuras y utilizarse con ventaja. Cabe mencionar de forma explícita las cadenas lineales o ramificadas de bloques poliméricos P(A) y P(B), por ejemplo las que se ajustan a la estructura general  $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n$ , los polímeros en forma de estrecha formados con P(A) y P(B), por ejemplo los que se ajustan a las estructuras generales  $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{X}$  o  $[[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m\text{X}$  o  $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{X}[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_p$ , o a las estructuras generales  $[[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{XL}_p$  o  $[[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m\text{XL}_p$ , en las que L puede significar en este caso diferentes restos. La enumeración de estas estructuras tiene un sentido meramente ilustrativo y no pretender ser limitante. Cabe incluir también todas las estructuras "asimétricas", en las que todos los bloques poliméricos P(A) y P(B) presentes cumplen las definiciones establecidas previamente, los índices n, m, p y q indican solamente la aparición repetida o múltiple de las distintas unidades, pero no condición su identidad química o estructural. L puede ser con preferencia restos que significan por ejemplo poli(met)acrilatos, pero que de por sí no presentan estructura de bloques. Entre ellos se cuentan en especial los homopolímeros formados con los componentes A o B.
- 25

En un procedimiento favorable en el sentido de la invención se emplean como macromonómeros A1 macromonómeros de etileno/propileno hidrogenados y/o macromonómeros de etileno/butileno hidrogenados, que tienen una temperatura de transición vítrea no superior a  $0^\circ\text{C}$  y como grupo terminal un grupo acrilato o metacrilato.

- 30 Como ejemplo muy preferido se emplea el Kraton™ L-1253 (Shell AG). El Kraton™ Líquido L-1253 (Shell AG) es un macromonómero de un peso molecular de 4000 g/mol, con grupos funcionales metacrilato y como una cadena lateral alifática tiene una unidad poli(etileno-butileno) saturado.

En un procedimiento muy favorable en el sentido de la invención se emplean como macromonómeros acrilatos alifáticos, p.ej. el acrilato de triacontanilo, y sus homólogos superiores.

- 35 Para conseguir una buena inmiscibilidad de los bloques poliméricos P(A) y de los bloques poliméricos P(B) es ventajoso diseñar la polaridad de estos bloques para que sean muy dispares y, de este modo, asegurar una formación óptima de fases. Es, pues, ventajoso elegir con preferencia monómeros no polares como monómeros adicionales del componente A para la síntesis de los bloques poliméricos P(A).

- 40 Para mejor separación de las fases pueden copolimerizarse simultáneamente incluso monómeros con una temperatura de transición vítrea elevada para los bloques poliméricos P(A). Los ejemplos ventajosos de compuestos que pueden utilizarse como comonómeros para el componente A1 cabe mencionar los compuestos vinílicos aromáticos, los metacrilatos de metilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de isobornilo. Son ejemplos especialmente preferidos el metacrilato de metilo y el estireno.

- 45 Se pueden emplear también como componente A las mezclas de los macromonómeros ya descritos con los monómeros descritos a continuación, que se emplean para formar los bloques poliméricos P(B), en el supuesto de que las proporciones de mezcla se elijan de manera que quede garantizada la separación de fases de los bloques poliméricos P(A) y P(B).

En un desarrollo ulterior favorable de la masa adhesiva de la invención, el componente B está formado por lo menos parcialmente por monómeros que se eligen entre los grupos siguientes:

(c) derivados de ácido acrílico y de ácido metacrílico de la fórmula general:



en la que R<sup>III</sup> es H o CH<sub>3</sub> y R<sup>IV</sup> significa un resto alquilo alifático lineal o ramificado, de 2 a 20 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 14 y en especial de 4 a 9;

(d) compuestos vinílicos; en especial los que poseen uno o varios grupos funcionales, capaces de reticular;

5 dicho componente B está formado en especial por un 60 - 100 % en peso de compuestos del grupo (a) y un 0 - 40 % en peso de compuestos del grupo (b).

En una variante ventajosa de la masa adhesiva de la invención pueden utilizarse dentro del grupo (a) los monómeros acrílicos que se ajustan a la fórmula general (II), en los que el grupo -OR<sup>IV</sup> es o contiene un grupo funcional para la reticulación de la masa adhesiva.

10 Los ejemplos preferidos de monómeros del grupo (a) son el acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo y sus isómeros ramificados, por ejemplo el acrilato de 2-etilhexilo. Pertenecen también a los ejemplos preferidos de monómeros del grupo (a) los metacrilatos correspondientes a los acrilatos recién mencionados. Los compuestos que pueden utilizarse de modo sobresaliente como monómeros del grupo (a) son además el acrilato de isobutilo, el acrilato de isooctilo y el acrilato de isobornilo.

15 Como compuestos vinílicos dentro de los monómeros del grupo (b) se incluyen todos los monómeros que poseen un doble enlace vinílico susceptible de copolimerización, en especial aquellos, cuyo doble enlace se activa con grupos funcionales para la polimerización. En este sentido pueden incluirse los (met)acrilatos dentro del grupo de los monómeros vinílicos.

20 Dentro del grupo (b) se incluyen con preferencia los monómeros que disminuyen hasta un valor inferior a 20°C la temperatura de transición vítrea del bloque polimérico P(B), solos o en combinación con otros monómeros, en especial los de los grupos (a) o (b).

En otra forma muy ventajosa de ejecución de la invención se elige por lo menos uno de los monómeros del componente B, en especial por lo menos uno de los monómeros del grupo (b), de tal manera que presente uno o varios grupos funcionales, que pueden utilizarse para la reacción de reticulación de los polímeros de bloques, muy en especial para la reticulación provocada y/o apoyada por la radiación UV o por la radiación electrónica.

25 Tales pueden ser de modo especialmente ventajoso los derivados (met)acrílicos que tienen restos alquilo insaturados en el resto R<sup>VI</sup> de la fórmula general:



30 en la que R<sup>V</sup> es H o CH<sub>3</sub>. R<sup>VI</sup> es con preferencia un resto alquilo de 3 a 14 átomos de carbono, que tiene por lo menos un doble enlace C-C. Como acrilatos modificados con dobles enlaces son idóneos con ventaja especial el acrilato de alilo y los cinamatos acrilados.

Pueden utilizarse también con preferencia especial los monómeros acrílicos que se ajustan a la fórmula general (III), en la que el grupo -OR<sup>VI</sup> contiene otro grupo funcional para la reticulación de la masa adhesiva o uno o varios grupos funcionales adicionales para la reticulación de la masa adhesiva.

35 Pueden utilizarse también con gran ventaja como monómeros del grupo (b) los compuestos vinílicos que tienen otros dobles enlaces, que no reaccionan durante la polimerización (por radicales). Los ejemplos especialmente preferidos son el isopreno y el butadieno.

40 Los ejemplos preferidos de monómeros del grupo (b) son también el acetato de vinilo, las acrilamidas que tienen fotoiniciadores funcionalizados por lo menos con un doble enlace, el acrilato de tetrahidrofurilo, los (met)acrilatos con grupos funcionales hidroxí, los (met)acrilatos con grupos funcionales ácido carboxílico, los (met)acrilatos con grupos funcionales amina o amida, también los ésteres de vinilo, los éteres de vinilo, los halogenuros de vinilo, los halogenuros de vinilideno, los compuestos vinílicos con anillos aromáticos y heterociclos en la posición α, en especial el acetato de vinilo, la vinilformamida, la vinilpiridina, el éter de etilvinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo. Se pueden emplear también con ventaja como monómeros del grupo (b) el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo, el acrilato 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 benzoína acrilada, la acrilamida y el metacrilato de gliceridilo.

En otra forma muy favorable de ejecución de la masa adhesiva de la invención se introducen grupos funcionales capaces de reticulación, susceptibles de sufrir una reacción de reticulación cuando se les aporta energía térmica. Son muy preferidos los grupos hidroxí, carboxi, epoxi, amida de ácido, isocianato y amino.

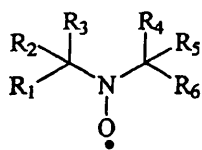
5 Para la síntesis de los polímeros de bloques empleados en las masas adhesivas de la invención pueden efectuarse en principio todas las polimerizaciones que transcurren controladas por radicales, p.ej. la GTRP (Group-Transfer Radical Polymerization), la ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), la polimerización controlada con nitróxido/TEMPO o con gran preferencia el proceso RAFT (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer) o bien un proceso RAFT modificado.

Como alternativa, los polímeros pueden sintetizarse también por una polimerización aniónica viva de modo sucesivo o mediante un iniciador difuncional. En tal caso es imprescindible no emplear como monómeros aquellos compuestos que pudieran interrumpir la polimerización aniónica.

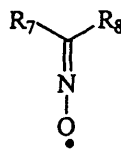
10 La polimerización puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y/o agua o en masa (sin disolventes). Es preferible emplear la cantidad mínima de disolvente que sea posible. El tiempo de polimerización se sitúa, en función del grado de conversión, la temperatura y el método, entre 6 y 72 h.

15 Para la polimerización en disolventes se emplean con preferencia como disolventes los ésteres de ácidos carboxílicos saturados (p.ej. el acetato de etilo), los hidrocarburos alifáticos (p.ej. n-hexano o n-heptano), las cetonas (p.ej. la acetona y la metilacetona), los disolventes aromáticos (p.ej. tolueno o xileno), la benzina de intervalo de ebullición definido o las mezclas de estos disolventes. Para la polimerización de macromonómeros marcadamente no polares para el bloque polimérico P(A) se emplean con preferencia especial los disolventes no polares, por ejemplo los hidrocarburos alifáticos o la benzina de intervalo de ebullición definido. Para la polimerización en medios acuosos o mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se añaden con preferencia emulsionantes y estabilizadores a la masa en polimerización. Como iniciadores de polimerización se emplean los compuestos formadores de radicales habituales, por ejemplo los peróxidos, los compuestos azoicos y los peroxosulfatos. Son también sobresalientes las mezclas de iniciadores.

En caso de que los polímeros se sinteticen mediante una polimerización por radicales controlada o regulada con TEMPO o nitróxido, se emplearán nitróxidos del tipo (IVa) o (IVb) para estabilizar los radicales:



(IVa)



(IVb)

25

en las que  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  con independencia entre sí significan los siguientes compuestos o átomos:

- 30 i) halogenuros, p.ej. cloro, bromo o yodo,  
 ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos, de 1 a 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos,  
 iii) ésteres  $-COOR_9$ , alcóxidos  $-OR_{10}$  y/o fosfonatos  $-PO(OR_{11})_2$ ,  
 en los que  $R_9, R_{10}$  y  $R_{11}$  significan restos del grupo ii).

Los compuestos (IVa) o (IVb) pueden incorporarse a las cadenas de polímeros de tipos muy diversos, pudiendo utilizarse por tanto para la construcción de los polímeros de bloques como macrorradicales o macrorreguladores.

Los reguladores controlados más preferidos para la polimerización son los compuestos de los tipos siguientes:

- 35 • 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL  
 • 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxipirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo  
 40 • nitróxido de N-tert-butil-1-fenil-2-metilpropilo  
 • nitróxido de N-tert-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropilo  
 • nitróxido de N-tert-butil-1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropilo  
 • nitróxido de N-tert-butil-1-dibencilfosfona-2,2-dimetilpropilo  
 45 • nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfona-1-metiletilo  
 • nitróxido de di-t-butilo

- nitróxido de difenilo
- nitróxido de t-butil-t-amilo

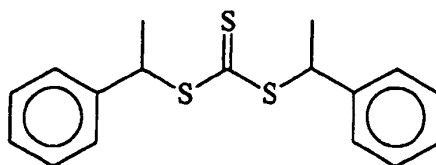
Otro método de polimerización controlada que puede utilizarse es la llamada Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), en el que se emplean como iniciador con preferencia los halogenuros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios, recurriendo después a la abstracción del o de los halogenuros a complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag o Au [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 se han descrito también en los documentos US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

El polímero de bloques puede sintetizarse también mediante una polimerización aniónica. Para ello se emplean como medios de reacción con preferencia disolventes inertes, p.ej. hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o incluso hidrocarburos aromáticos.

El polímero vivo se representa en general con la estructura P(B)-M, en la que M es un metal del grupo I del Sistema Periódico, p.ej. litio, sodio o potasio. El peso molecular del polímero se predetermina con la proporción entre iniciador y monómero. Para construir la estructura de bloques se añaden seguidamente los monómeros del bloque P(A) y después se añaden el o los monómeros del bloque P(B) para construir el bloque polimérico P(B)-P(A)-P(B). Como alternativa, el P(B)-(PA)-M puede condensarse con un compuesto difuncional apropiado. Por este método pueden obtenerse también los copolímeros de bloques en forma de estrella [P(B)-P(A)]<sub>n</sub>X. Los iniciadores apropiados de la polimerización son p.ej. el n-propil-litio, n-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio u octil-litio, son pretender que esta enumeración sea una limitación innecesaria.

Pueden utilizarse también iniciadores difuncionales, p.ej. el 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o el 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. Pueden utilizarse también coiniciadores. Los coiniciadores apropiados son por ejemplo los halogenuros de litio, los alcóxidos de metales alcalinos o los compuestos de alquilaluminio. Estos procedimientos de polimerización son también conocidos con el nombre de Ligated Anionic Polymerisation.

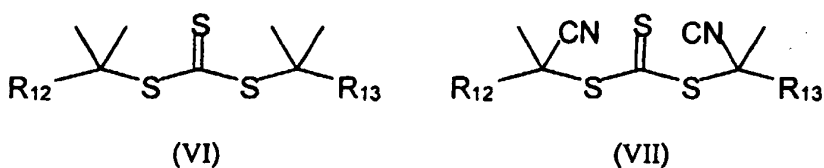
Como variante muy preferida de síntesis se realiza un proceso RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) modificado. El proceso RAFT se ha descrito con detalle en los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1, a pesar de que el método de reacción descrito no permite obtener materiales apropiados para las masas adhesivas. Para la síntesis de los polímeros de bloques empleados para las masas adhesivas de la invención son especialmente ventajosos los tritiocarbonatos [Macromolecules 33, 243-245, 2000]; en un primer paso se polimeriza los monómeros para formar los bloques terminales y en un segundo paso se polimeriza el bloque central. Después de la polimerización de los bloques terminales puede interrumpirse la reacción y después reiniciarse. Con el reinicio múltiple se consigue un buen grado de conversión, a diferencia del proceso RAFT original, de modo que los polímeros de bloques sintetizados pueden utilizarse también como masas adhesivas de acrilato. Además, la polimerización puede tener un curso sucesivo, sin interrumpir la reacción. En una variante muy ventajosa se emplea el tritiocarbonato (V) para la polimerización en especial de acrilatos:



(V)

35

Para la polimerización de metacrilatos son más indicados los tritiocarbonatos de los tipos (VI) y (VII):



(VI)

(VII)

en los que  $R_{12}$  y  $R_{13}$  pueden ser iguales o diferentes e incluir al H, metilo, halogenuros, p.ej. cloro, bromo o yodo, hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos, de 2 a 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos, ésteres -COOR, alcóxidos -OR y heterociclos de hasta 20 átomos de C.

5 El polímero de bloques empleado en las masas adhesivas de la invención se procesa posteriormente por métodos convencionales en solución o en masa fundida. Para la transformación de la masa fundida se libera el polímero de bloques del disolvente en una extrusora de concentración a presión reducida, pudiendo utilizarse extrusoras por ejemplo de un husillo o de doble husillo. Las extrusoras de doble husillo pueden trabajar con ventaja girando los husillos en el mismo sentido o en sentido opuesto.

10 Para la masa adhesiva de la invención es ventajoso que los polímeros de bloques tengan un peso molecular medio  $M_n$  (numérico) entre 5.000 y 600.000 g/mol, en especial entre 80.000 y 450.000 g/mol.

La porción de bloques poliméricos P(B) se sitúa con preferencia entre el 10 y el 60 % en peso, en especial entre el 15 y el 40 % en peso del total del polímero de bloques.

15 Para el desarrollo ulterior ventajoso de la masa de la invención se añade a esta hasta un 50 % en peso, en especial del 20 al 40 % en peso de resinas. Como resinas pueden utilizarse por ejemplo las resinas terpénicas, las resinas de terpenofenol, las resinas de hidrocarburos  $C_5$  y  $C_9$ , las resinas de pineno, de indeno y de colofonia, solas o en combinación entre sí. En principio puede utilizarse todas las resinas solubles en el polímero correspondiente, pero cabe mencionar en especial todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, las resinas de hidrocarburos basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburos hidrogenados, las resinas de hidrocarburos funcionales y las resinas naturales. Para un desarrollo posterior muy preferido se añaden al polímero de bloques  
20 y se mezclan con él las resinas de hidrocarburos no polares, hidrogenados o parcialmente hidrogenados, que se alojan con preferencia en los dominios P(A). Como resinas que es producto comercial cabe mencionar aquí el Regalite™ R 91 de la empresa Hercules. Con independencia de la adición de las resinas puede ser también ventajosa la adición de otros aditivos, en especial de auxiliares de mezcla, antioxidantes, filtros solares, agentes de protección al ozono, ácidos grasos, plastificantes, hinchantes, acelerantes y/o cargas de relleno (por ejemplo negro de humo,  $TiO_2$ , esferillas de vidrio macizas o huecas y otros materiales, materiales de siembra para iniciar la cristalización).  
25

Por lo demás se añaden opcionalmente al polímero de bloques sustancias reticulantes compatibles.

30 Como reticulantes son apropiados p.ej. los quelatos metálicos, los isocianatos multifuncionales, las aminas multifuncionales o los alcoholes multifuncionales. Pueden utilizarse también con ventaja los acrilatos multifuncionales como reticulantes para exponerse a la radiación actínica. Como alternativa se añaden fotoiniciadores UV a los polímeros de bloques. Los fotoiniciadores útiles, que pueden emplearse muy bien, son los éteres de benzoína, p.ej. el éter metílico de la benzoína, el éter isopropílico de la benzoína, las acetofenonas sustituidas, p.ej. la 2,2-dietoxiacetofenona (suministra con el nombre de Irgacure 651 por la empresa Ciba Geigy), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, alfa-cetoles sustituidos, p.ej. la 2-metoxi-2-hidroxiopropiofenona, los cloruros de sulfonilo aromáticos, p.ej. el cloruro de 2-naftilsulfonilo, y las oximas fotoactivas, p.ej. la 1-fenil-1,2-propanodiona-2-(O-etoxicarbonil)oxima. Por otro lado, en el caso de que el fotoiniciador se haya copolimerizado  
35 dentro del polímero, los polímeros empleados en las masas adhesivas de la invención pueden reticularse directamente con radiación UV sin la adición de ningún otro fotoiniciador UV. En general, los coiniadores y los acelerantes favorecen la reticulación. Pueden utilizarse todas las sustancias, ya conocidas de los expertos, que aceleran la reticulación UV.

40 Un desarrollo posterior, que convierte al procedimiento de fabricación de masas adhesivas en especialmente favorable para la producción por ejemplo de cintas adhesivas, se caracteriza porque la masa adhesiva mezclada se procesa a partir de una solución o de una masa fundida y porque se aplica en especial sobre un soporte.

45 Como materiales de soporte pueden utilizarse, por ejemplo para el caso de las cintas adhesivas, los materiales habituales y convencionales, que los expertos ya conocen, por ejemplo las láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), los no tejidos, las espumas, los tejidos y las láminas reforzadas con tejidos así como los papeles antiadherentes o separadores (glasina, HDPE, LDPE). Esta enumeración no pretende ser exhaustiva.

50 Para la reticulación de la masa adhesiva, esta se trata con radiación actínica. La reticulación de las masas adhesivas fundidas de la invención se realiza por una breve irradiación UV en la región de 200 a 400 nm con lámparas comerciales de alta presión o de media presión de mercurio, que tengan una potencia p.ej. de 80 a 200 W/cm o mediante aportación de calor en un intervalo de temperaturas comprendido entre 70 y 140°C o por radiación ionizante, p.ej. por radiación electrónica. Para la radiación UV puede ser conveniente adaptar la potencia del foco emisor a la velocidad de avance de la cinta transportadora o bien apantallar (ocultar) parcialmente la cinta transportadora cuando esta avanza lentamente, con el fin de someterla a una menor carga térmica. El período de irradiación dependerá del tipo y potencia del foco en cuestión.



La invención se refiere además al uso de una masa adhesiva descrita previamente para fabricar una cinta adhesiva por una o por ambas caras, en especial para una cinta adhesiva destinada a pegarse sobre superficies no polares, dicha cinta adhesiva se fabrica con preferencia de modo que la masa adhesiva se aplique en estado fundido sobre el soporte.

- 5 Finalmente es también objeto de la invención un procedimiento de fabricación de una masa adhesiva, descrita previamente, en el que la síntesis del polímero de bloques se realiza polimerización de radicales controlada con un tioéter o un tiocarbonato.

### Ejemplos

- 10 La invención se describe seguidamente con mayor detalle mediante algunos ejemplos, sin pretender limitarse de modo innecesario a ellos.

productos químicos comerciales empleados		
nombre	fabricante	composición química
Vazo 67	DuPont	2,2'-azo-bis(2-etilpropionitrilo)
Regalite R91	Hercules	resina de hidrocarburo totalmente hidrogenado, $M_n = 500$ g/mol, polidispersidad = 1,4, intervalo de reblandecimiento = 85-91°C

### Métodos de ensayo

#### Resistencia al cizallamiento (ensayo TA)

- 15 Se coloca una tira de 13 mm de anchura de la cinta adhesiva sobre una superficie de acero lisa y limpia. La superficie cubierta con la tira es de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). A continuación se sujeta a temperatura ambiente un peso de 1 kg a la cinta adhesiva y se mide el tiempo que pasa hasta la caída del peso.

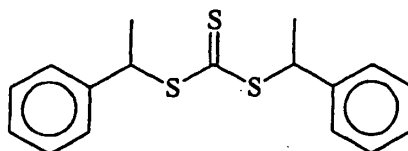
Los tiempos medidos de resistencia al cizallamiento a largo plazo se indican en cada caso en minutos y corresponden al promedio de tres mediciones.

#### Ensayo de poder adhesivo en ángulo de 180° (ensayos TB1, TB2)

- 20 Se coloca una tira de 20 mm de anchura de una masa adhesiva acrílica, aplicada en forma de capa sobre una cinta de poliéster, sobre planchas de PE (TB1) o planchas de PP (TB2). Se comprimen las tiras adhesivas contra el sustrato dos veces con un peso de 2 kg. Después se arranca inmediatamente la cinta adhesiva del sustrato a una velocidad de 300 mm/min y desde un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizan a temperatura ambiente y en condiciones climatizadas. Los resultados de la medición se indican en N/cm y son el promedio de tres mediciones.

- 25 Obtención del tritiocarbonato

Como regulador se sintetiza el siguiente tritiocarbonato (IV) con arreglo a Macromolecules 33, 243-245, 2000 y Synth. Commun. 18, 1531-1536, 1988.



(IV)

Realización de las polimerizacionesEjemplo 1

En un reactor de polimerización de 1000 ml, equipado con un baño de calentamiento, un refrigerante de reflujo, un tubo para el burbujeo de nitrógeno y un agitador de tipo ancla, se introducen 400 g de acrilato de triacontanilo, 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95, 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont), 15 g de acetona y 2,00 g del tritiocarbonato (IV). Se desgasifica tres veces el reactor y se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Para iniciar la polimerización se calienta a 75°C y se efectúa la polimerización con agitación durante 4 h. Después se realiza un segundo inicio con 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 48 h se interrumpe la polimerización, se enfría a t.amb. para aislar el polímero. Seguidamente se trasvasa el polímero a un reactor de polimerización de 4 l para efectuar la polimerización convencional por radicales y se diluye el polímero con 330 g de acrilato de butilo, 20 g de ácido acrílico, 50 g de acrilato de metilo, 100 g de acetona y 200 g de bencina de intervalo de ebullición definido. Se hace burbujear gas nitrógeno a través de la masa durante 20 minutos, se desgasifica dos veces el reactor y se alienta con agitación a 80°C. Cuando el producto tiene una temperatura de 60°C se le añaden 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Pasadas 2 h se reinicia con 0,12 g de Vazo™ 67, después de 4 h se diluye con 200 g de bencina de intervalo de ebullición definido y 50 g de acetona; se reinicia con 0,2 g de Vazo™ 67 y pasadas 24 h se interrumpe la polimerización. Para el aislamiento se enfría a t.amb., se diluye el polímero de bloques al 40 % con acetona/bencina de intervalo de ebullición definido (1:2) y después se mezcla con 20 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Se elimina el disolvente del copolímero de bloques acrilato en una estufa de secado conectada al vacío; después se extruye la masa fundida a través de una boquilla plana para recubrir un soporte de PET de 23 µm de grosor, que lleva una imprimación de Saran, dejando sobre él una capa de 50 g/m<sup>2</sup> de polímero; se irradia con electrones con 50 kGy con un voltaje de aceleración de 200 kV (máquina ES de la empresa Crosslinking). Finalmente se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 2

Se procede de modo similar al descrito en el ejemplo 1. Se mezcla el copolímero de bloques de acrilato con 30 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Después del recubrimiento con la masa fundida se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 3

En un reactor de polimerización de 1000 ml, equipado con un baño de calentamiento, un refrigerante de reflujo, un tubo para la introducción de nitrógeno y un agitador de tipo ancla, se introducen 360 g de acrilato de triacontanilo, 40 g de metacrilato de isobornilo, 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95, 0,12 g de Vazo™ 67 (Fa. DuPont), 15 g de acetona y 2,00 g del tritiocarbonato (IV). Se desgasifica el reactor tres veces y después se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Para iniciarla se calienta a 75°C y se polimeriza con agitación durante 4 h. Después se reinicia con 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 48 h se interrumpe la polimerización, se enfría a t.amb. para el aislamiento. Se trasvasa el polímero a un reactor de polimerización de 4 l para efectuar la polimerización convencional por radicales y se diluye el polímero con 635 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de ácido acrílico, 100 g de N-tert-butilacrilamida, 15 g de anhídrido maleico, 10 g de Ebecryl P36, 150 g de acetona y 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido. Se hace burbujear gas nitrógeno a través de la masa durante 20 minutos, se desgasifica el reactor dos veces y se calienta con agitación a 80°C. Cuando el producto alcanza una temperatura de 60°C se le añaden 0,20 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 2 h se reinicia con 0,20 g de Vazo™ 67, después de 3 h se diluye con 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, pasadas 6 h se diluye con 200 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, se reinicia con 0,2 g de Vazo™ 67 y después de 24 h se interrumpe la polimerización. Para el aislamiento se enfría a t.amb., se diluye el polímero de bloques al 40 % con acetona/bencina de intervalo de ebullición definido (1:2) y se mezcla con 20 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Se elimina el disolvente del copolímero de bloques acrilato en una estufa de secado conectada al vacío; después se extruye la masa fundida a través de una boquilla plana para recubrir un soporte de PET de 23 µm de grosor, que lleva una imprimación de Saran, dejando sobre él una capa de 50 g/m<sup>2</sup> de polímero. Se irradian las probetas preparadas en una máquina UV de la empresa Eltosch, equipada con focos de mercurio de media presión, realizando 6 pasadas con una velocidad de avance de la cinta de 20 m/min. Finalmente se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 4

Se procede de modo similar al descrito en el ejemplo 3. Se mezcla el copolímero de bloques de acrilato con 30 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Después del recubrimiento con la masa fundida se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 5

En un reactor de polimerización de 1000 ml, equipado con un baño de calentamiento, un refrigerante de reflujo, un tubo para la introducción de nitrógeno y un agitador de tipo ancla, se introducen 400 g de acrilato de triacontanilo, 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95, 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont), 15 g de acetona y 2,00 g del tritiocarbonato (IV). Se desgasifica el reactor tres veces y después se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Para iniciarla se calienta a 75°C y se polimeriza con agitación durante 4 h. Después se reinicia con 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 48 h se interrumpe la polimerización, se enfría a t.amb. para el aislamiento. Seguidamente se trasvasa el polímero a un reactor de polimerización de 4 l para efectuar la polimerización convencional por radicales y se diluye el polímero con 635 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de ácido acrílico, 100 g de N-tert-butilacrilamida, 15 g de anhídrido maleico, 10 g de acrilato de benzoína, 150 g de acetona y 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido. Se hace burbujear gas nitrógeno a través de la masa durante 20 minutos, se desgasifica el reactor dos veces y se calienta con agitación a 80°C. Cuando el producto alcanza una temperatura de 60°C se le añaden 0,20 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 2 h se reinicia con 0,20 g de Vazo™ 67, después de 3 h se diluye con 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, pasadas 6 h se diluye con 200 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, se reinicia con 0,2 g de Vazo™ 67 y después de 24 h se interrumpe la polimerización. Para el aislamiento se enfría a t.amb., se diluye el polímero de bloques al 40 % con acetona/bencina de intervalo de ebullición definido (1:2) y se mezcla con 30 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Se elimina el disolvente del copolímero de bloques acrilato en una estufa de secado conectada al vacío; después se extruye la masa fundida a través de una boquilla plana para recubrir un soporte de PET de 23 µm de grosor, que lleva una imprimación de Saran, dejando sobre él una capa de 50 g/m<sup>2</sup> de polímero. Se irradian las probetas preparadas en una máquina UV de la empresa Eltosch, equipada con focos de mercurio de media presión, realizando 6 pasadas con una velocidad de avance de la cinta de 20 m/min. Finalmente se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 6

En un reactor de polimerización de 1000 ml, equipado con un baño de calentamiento, un refrigerante de reflujo, un tubo para la introducción de nitrógeno y un agitador de tipo ancla, se introducen 400 g de acrilato de triacontanilo, 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95, 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont), 15 g de acetona y 2,00 g de tritiocarbonato (IV). Se desgasifica el reactor tres veces y después se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Para iniciarla se calienta a 75°C y se polimeriza con agitación durante 4 h. Después se reinicia con 0,12 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 48 h se interrumpe la polimerización, se enfría a t.amb. para el aislamiento. Seguidamente se trasvasa el polímero a un reactor de polimerización de 4 l para efectuar la polimerización convencional por radicales y se diluye el polímero con 300 g de acrilato de n-butilo, 300 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de ácido acrílico, 100 g de acrilato de metilo, 15 g de anhídrido maleico, 85 g de acrilato de etilo, 150 g de acetona y 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95. Se hace burbujear gas nitrógeno a través de la masa durante 20 minutos, se desgasifica el reactor dos veces y se calienta con agitación a 80°C. Cuando el producto alcanza una temperatura de 60°C se le añaden 0,20 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 2 h se reinicia con 0,20 g de Vazo™ 67, después de 3 h se diluye con 300 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, pasadas 6 h se diluye con 200 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y 100 g de acetona, se reinicia con 0,2 g de Vazo™ 67 y después de 24 h se interrumpe la polimerización. Para el aislamiento se enfría a t.amb., se diluye el polímero de bloques al 35 % con acetona/bencina de intervalo de ebullición definido (1:2) y se mezcla con 0,3 partes en peso de acetilacetato de aluminio, referidas al polímero y después con 20 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero. Se elimina el disolvente del copolímero de bloques acrilato en una estufa de secado conectada al vacío; después se aplica el polímero mediante un rasero de rasqueta convencional sobre un soporte de PET de 23 µm de grosor, que lleva una imprimación de Saran. Se secan las probetas a 120°C en una estufa conectada al vacío durante 10 minutos. La cantidad de masa depositada que queda sobre el soporte es de 50 g/m<sup>2</sup>. Finalmente se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2.

Ejemplo 7

En un reactor de polimerización de 4000 ml, equipado con un baño de calentamiento, un refrigerante de reflujo, un tubo para la introducción de nitrógeno y un agitador de tipo ancla, se introducen 850 g de acrilato de 2-etilhexilo, 850 g de acrilato de n-butilo, 50 g de ácido acrílico, 50 g de N-tert-butilacrilamida, 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95, 500 g de acetona y 10 g del tritiocarbonato (IV). Se desgasifica el reactor tres veces y después se realiza la polimerización en atmósfera de nitrógeno. Para iniciarla se calienta a 70°C y se añaden 0,80 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de un período de polimerización de 2 h se reinicia con 0,80 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de 5 y 10 horas se diluye en cada caso con 600 g de acetona/bencina de intervalo de ebullición definido (4:1). Pasadas 48 horas de reacción se añaden 200 g de acrilato de triacontanilo y 133 g de bencina de intervalo de ebullición definido 60/95 y se reinicia con 0,4 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont). Después de otro período de reacción de 12 h se reinicia de nuevo con 0,4 g de Vazo™ 67 (empresa DuPont) y después de un tiempo de reacción de 48 h se interrumpe la polimerización y se enfría a temperatura ambiente. Se diluye el polímero

de bloques al 30 % con bencina de intervalo de ebullición definido, se mezcla con 0,3 partes en peso de acetilacetato de aluminio, referidas al polímero, y con 15 partes en peso de Regalite™ R91 (empresa Hercules), referidas a la porción del polímero, y después se aplica el polímero mediante un rasero de rasqueta convencional sobre un soporte de PET de 23 µm de grosor, que lleva una imprimación de Saran. Se secan las probetas a 120°C en una estufa conectada al vacío durante 10 minutos. La cantidad de masa depositada que queda sobre el soporte es de 50 g/m<sup>2</sup>. Finalmente se realizan los ensayos TA, TB1 y TB2

### Resultados

En la siguiente tabla se recogen las propiedades adhesivas técnicas de las masas fabricadas en los ejemplos de 1 a 7.

ejemplo	SSZ RT /TA	PA sobre PE / TB1	PA sobre PP / TB2
1	582	6,2	7,0
2	420	6,6	7,8
3	466	6,1	6,9
4	398	6,0	7,2
5	502	6,1	7,0
6	607	5,1	5,4
7	1254	5,2	6,2

SSZ: tiempos de resistencia al cizallamiento en min; PA: poder adhesivo en N/cm

En los ejemplos 1 y 2 se demuestra que con las masas adhesivas de acrilato de la invención con Regalite™ R91 pueden conseguirse poderes adhesivos elevados sobre superficies no polares. Las masas adhesivas se aplican fundidas en forma de "hotmelt" y se reticulan con radiación electrónica. Las masas de los ejemplos 3 y 4 se aplican también fundidas, pero se reticulan con luz UV. También en este caso con un 30 % de Regalite™ R91 se logra un poder adhesivo algo mejor sobre PE y PP. La masa adhesiva del ejemplo 5 tienen una composición de comonomeros algo diferente, también se mezcla con un 20 % de Regalite™ R91, se aplica por recubrimiento en forma de masa fundida y se reticula con luz UV. En cambio, la masa adhesiva del ejemplo 6 se aplica en forma de solución y se reticula térmicamente con un quelato de aluminio. También en este caso con un 20 % de Regalite™ R91 se consigue un poder adhesivo de 6 N/cm sobre PE y PP. La masa adhesiva del ejemplo 7 tiene una porción alifática relativamente baja y una estructura invertida de bloques P(B)-P(A)-P(B). También este polímero se aplica como recubrimiento en forma de solución y se reticula térmicamente con un quelato de aluminio.

Todas las masas adhesivas fabricadas son muy claras y transparentes, aunque el Regalite™ R91 es una resina de carácter no polar marcado y normalmente no es compatible con los poliácridatos.

## REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva basada en copolímeros de bloques, dichos copolímeros de bloques tienen por lo menos una unidad formada por tres bloques poliméricos consecutivos, dichos tres bloques consecutivos están ordenados de forma alterna y se eligen entre el grupo formado por los bloques poliméricos P(A) y P(B), caracterizada porque:

- 5 - P(A) significa un bloque de homopolímero o de copolímero, que puede obtenerse a partir de un componente A, que consta por lo menos de un monómero A1,  
 - el monómero A1, que será por lo menos uno, es un macromonómero acrílico que se ajusta a la fórmula general
- $$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{\text{I}})(\text{COOR}^{\text{II}}) \quad (\text{I})$$
- 10 en la que  $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^{\text{II}}$  es un resto alquilo alifático, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, sin sustituir o sustituido, que tiene más de 30 átomos de carbono y el peso molecular medio  $M_N$  del por lo menos un macromonómero se sitúa entre 492 g/mol y 30.000 g/mol;  
 - P(B) significa un bloque de homopolímero o de copolímero, que puede obtenerse a partir de un componente B, formado por lo menos por un monómero B1, dicho bloque polimérico P(B) tiene una temperatura de reblandecimiento comprendida entre  $-80^\circ\text{C}$  y  $+20^\circ\text{C}$ ;  
 15 - los bloques poliméricos P(A) no pueden formar una mezcla homogénea con los bloques poliméricos P(B).

2. Masa adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque como comonómero del componente A se emplea adicionalmente por lo menos un compuesto vinílico con grupos funcionales.

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

- 20 - del 50 al 100 % en peso de macromonómeros correspondientes al monómero A1,  
 - del 0 al 50 % en peso de compuestos vinílicos que tienen una temperatura de transición vítrea de  $+20$  a  $+175^\circ\text{C}$ .

4. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como comonómeros del componente A1 pueden utilizarse los elegidos entre los compuestos vinílicos aromáticos, metacrilatos de metilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo.

- 25 5. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como monómeros A1 pueden utilizarse macromonómeros de etileno/propileno y/o macromonómeros de etileno/butileno hidrogenados, que tienen una temperatura de reblandecimiento superior a  $0^\circ\text{C}$ , y llevan como grupo terminal un grupo funcional acrilato o metacrilato.

- 30 6. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente B está compuesto por lo menos parcialmente por monómeros que se eligen entre los grupos siguientes:

(a) derivados de ácido acrílico y de ácido metacrílico de la fórmula general:



en la que  $\text{R}^{\text{III}}$  es H o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^{\text{IV}}$  significa un resto alquilo alifático lineal o ramificado, de 2 a 20 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 14 y en especial de 4 a 9;

- 35 (b) compuestos vinílicos; en especial los que poseen uno o varios grupos funcionales, capaces de reticular;

dicho componente B está formado en especial por un 60 - 100 % en peso de compuestos del grupo (a) y un 0 - 40 % en peso de compuestos del grupo (b).

- 40 7. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque por lo menos uno de los monómeros del componente B, con preferencia en el sentido del grupo (b), se elige de tal manera que tenga uno o más grupos funcionales, que puedan utilizarse para la reacción de reticulación de los polímeros de bloques, en especial para una reticulación térmica o una reticulación química iniciada por radiaciones, de modo muy especial una reticulación provocada y/o favorecida por radiación UV o por radiación electrónica.

- 45 8. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente B se elige de tal manera que los bloques poliméricos P(B) son capaces de formar una estructura de dominios de dos fases con los bloques copoliméricos P(A).

9. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los polímeros de bloques tienen un peso molecular medio (numérico) entre 5.000 y 600.000 g/mol, en especial entre 80.000 y 450.000 g/mol.
- 5 10. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la porción de bloques poliméricos P(B) se sitúa entre el 10 y el 60 % en peso, en especial entre el 15 y el 40 % en peso, porcentajes referidos al peso total del polímero de bloques.
- 10 11. Masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque se añaden hasta un 50 % en peso, en especial del 20 al 40 % en peso de resinas y/o de aditivos, en especial reticulantes, antioxidantes, filtros solares, agentes de protección al ozono, ácidos grasos, plastificantes, materiales de siembra para iniciar la cristalización, hinchantes, acelerantes y/o cargas de relleno.
12. Uso de una masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores para una cinta adhesiva dotada de la masa adhesiva por una o por ambas caras, en especial para una cinta adhesiva destinada a pegarse sobre superficies no polares, dicha cinta adhesiva se aplica con preferencia en forma de masa fundida en forma de película sobre una o sobre ambas caras de la cinta soporte.
- 15 13. Procedimiento para la fabricación de una masa adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la síntesis del polímero de bloques se realiza por polimerización de radicales controlada con un tioéster o un tritiocarbonato.