

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 773**

51 Int. Cl.:
C08F 290/06 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07821978 .9**
96 Fecha de presentación: **29.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2087021**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Mezcla endurecible por radiación, que contiene compuestos de bajo peso molecular, con insaturación etilénica, con sistemas cíclicos no aromáticos**

30 Prioridad:
27.10.2006 EP 06123081

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LICHT, Ulrike;
WULFF, Dirk y
DÜSTERWALD, Uwe

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 773 T3

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

DESCRIPCION

Mezcla endurecible por radiación, que contiene compuestos de bajo peso molecular, con insaturación etilénica, con sistemas cíclicos no aromáticos

La invención se refiere a una mezcla que contiene

- 5 A) un polímero que es obtenible mediante polimerización de compuestos polimerizables a través de radicales, y
B) compuestos con grupos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales (abreviado grupos polimerizables), y un peso molecular promedio en peso Mw de 5000 g/mol,

10 caracterizada porque en el caso de al menos un 10 % en peso de compuestos B se trata de compuestos B1 con al menos un sistema cíclico no aromático, tratándose en el caso del sistema cíclico no aromático de los compuestos B1 de un sistema cíclico de isocianurato, o de un sistema de anillos bi- o policíclico cicloalifático.

La invención se refiere en especial al empleo de la mezcla como agente adhesivo.

Como agente adhesivo se emplean, entre otros, poliacrilatos exentos de disolvente o dispersiones acuosas de poliacrilato.

En el caso de dispersiones de polímero acuosas es necesario un secado para la eliminación de agua.

- 15 Por lo tanto son deseables agentes adhesivos exentos de disolvente.

Polímeros reticulables por radiación y su empleo como pegamento, por ejemplo como pegamento en fusión, son conocidos, por ejemplo, por la EP-A 246 848 o la EP-A 377 199.

20 En el caso de adhesivos reticulables por radiación, la cohesión, es decir, la resistencia interna de la capa de pegamento tras revestimiento del pegamento sobre un soporte, se consigue mediante subsiguiente reticulado inducido por vía fotoquímica.

En el caso de adhesión (adherencia al sustrato) y cohesión se trata de propiedades técnicas de aplicación opuestas. En general, las medidas que ocasionan una mejora de la adhesión conducen simultáneamente a una reducción de la cohesión, y viceversa.

25 Por lo tanto son deseables medidas que mejoren tanto la cohesión, como también la adhesión, pero que al menos no mejoren una de ambas propiedades a costa de la otra. También es significativa una resistencia térmica elevada de la adhesión, es decir, también a temperaturas elevadas la adhesión deberá soportar cargas mecánicas. En especial en aplicaciones industriales, sobre todo en bandas adhesivas de montaje, frecuentemente es decisiva una alta resistencia térmica para el empleo de un pegamento.

Para aplicaciones especiales se requieren grosores de capa elevados del adhesivo.

- 30 En este caso, los adhesivos tienen frecuentemente el inconveniente de no conseguir ya una buena adhesión y cohesión en grosores de capa elevadas.

Por la WO 2004/081133, la EP-A 1 578 823, la EP-A 628 616 y la EP-A 1 469 036 son conocidas mezclas de poliacrilatos endurecibles por radiación y oligómeros con varios grupos acrílico, así como el empleo de estas mezclas como adhesivo.

- 35 Era tarea de la presente invención una mejora de la cohesión, con adhesión simultáneamente buena o suficiente, así como una buena resistencia térmica, en especial también con grosores de capa elevados del adhesivo.

Por consiguiente se encontró la mezcla definida al inicio, y su empleo como adhesivo.

La mezcla según la invención contiene como componentes esenciales polímeros A) y compuestos B).

Respecto a los polímeros A)

- 40 El polímero A) está constituido preferentemente por compuestos polimerizables a través de radicales (monómeros).

El polímero está constituido preferentemente por los denominados monómeros principales al menos en un 40 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 60 % en peso, de modo muy especialmente preferente en al menos un 80 % en peso.

5 Los monómeros principales son seleccionados a partir de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de carbono, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de carbono, nitrilos con insaturación etilénica, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono y 1 o 2 dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

10 Se deben citar, por ejemplo, (met)acrilato de alquilo con un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En especial también son apropiadas mezclas de (met)acrilatos de alquilo. Esteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato, estearato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y acetato de vinilo.

15 Como compuestos aromáticos vinílicos entran en consideración viniltolueno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, y preferentemente estireno. Son ejemplos de nitrilos acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los halogenuros de vinilo son compuestos con insaturación etilénica substituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Como éteres vinílicos se deben citar, por ejemplo, vinilmetiléter o vinilisobutiléter. Es preferente éter vinílico de alcoholes que contienen 3 a 4 átomos de carbono.

20 Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de carbono y uno o dos dobles enlaces olefínicos cítense butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno.

Como monómeros principales son preferentes los acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, en especial acrilatos y metacrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo especialmente preferentes los acrilatos en cada caso.

25 Son muy especialmente preferentes acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de estos monómeros.

Además de los monómeros principales, el polímero puede contener otros monómeros, por ejemplo monómeros con ácido carboxílico, ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Son preferentes grupos ácido carboxílico. Por ejemplo cítense ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico.

30 Otros monómeros son, por ejemplo, también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en especial (met)acrilatos de hidroxialquilo con 1 a 10 átomos de carbono, (met)acrilamida, y monómeros que contienen grupos ureido, como ureido(met)acrilatos.

Como monómeros adicionales cítense además mono(met)acrilato de feniloxietilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino(met)acrilatos, como (met)acrilato de 2-aminoetilo.

35 Monómeros que portan, además del doble enlace, otros grupos funcionales, por ejemplo isocianato, amino, hidroxilo, amido o glicidilo, pueden mejorar, por ejemplo, la adherencia sobre substratos. Entran en consideración especialmente también lactamas cíclicas, como N-metilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

40 El polímero está constituido por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, en especial los (met)acrilatos de alquilo citados anteriormente, al menos en un 40 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 80 % en peso.

Preferentemente se trata de un polímero reticulable mediante irradiación con luz de energía elevada, por ejemplo luz UV o haces de electrones.

45 Por consiguiente, el polímero es reticulable, por ejemplo, si se pueden separar protones de hidrógeno de la cadena principal de polímero por vía fotoquímica, en especial también bajo empleo de un fotoiniciador, o mediante haces de electrones, de modo que se produce un radical que puede entrar en reacciones químicas de otro tipo.

La mezcla contiene preferentemente un fotoiniciador.

En el caso del fotoiniciador se puede tratar, por ejemplo de los denominados disociadores α , estos son fotoiniciadores en los que se disocia un enlace químico, de modo que se producen 2 radicales, que inician las subsiguientes reacciones de reticulación o polimerización.

5 Por ejemplo cítense óxidos de acilfosfina (Lucirin® Marken de BASF), hidroxialquilfenoles (por ejemplo Irgacure® 184), derivados de benzoína, derivados de bencilo, dialquiloacetofenonas.

En especial se puede tratar de los denominados agentes de abstracción de H, que desprenden un átomo de hidrógeno de la cadena de polímero, por ejemplo en este caso se trata de fotoiniciadores con un grupo carbonilo. Este grupo carbonilo se inserta en un enlace C-H bajo formación de una agrupación C-C-O-H.

En este caso cítense en especial acetofenona, benzofenona y sus derivados.

10 Se pueden emplear ambas clases de fotoiniciadores por separado, o también en mezcla.

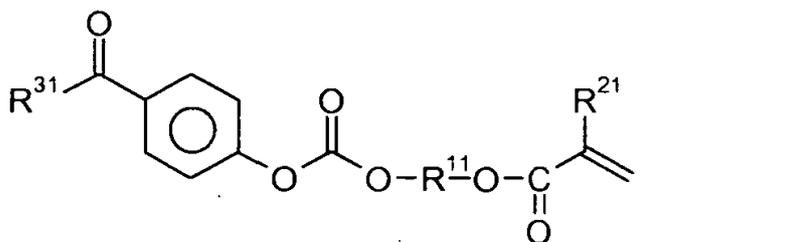
en una forma de ejecución especial, el fotoiniciador, o al menos uno de los fotoiniciadores, en caso de emplear una mezcla, está unido al polímero A).

15 De modo especialmente preferente se trata de un fotoiniciador que está incorporado en la cadena de polímero mediante copolimerización a través de radicales. A tal efecto, el fotoiniciador contiene preferentemente un grupo acrílico o (met)acrílico.

Fotoiniciadores copolimerizables apropiados son derivados de acetofenona o benzofenona, que contienen al menos un grupo, preferentemente un grupo con insaturación etilénica. En el caso del grupo con insaturación etilénica se trata preferentemente de un grupo acrílico o metacrílico.

20 El grupo con insaturación etilénica puede estar unido directamente al anillo de fenilo del derivado de acetofenona o benzofenona. En general, entre anillo de fenilo y grupo con insaturación etilénica se encuentra un espaciador (distanciador). El grupo espaciador puede contener, por ejemplo, hasta 100 átomos de carbono.

25 Derivados de acetofenona o benzofenona apropiados se describen, por ejemplo, en la EP-A 346 734, la EP-A 377 199 (reivindicación 1), la DE-A 4 037 079 (reivindicación 1) y la DE-A 3 844 444 (reivindicación 1), y se dan a conocer también en la presente solicitud mediante referencia. Derivados de acetofenona y benzofenona preferentes son aquellos de la fórmula



donde R11 representa un resto orgánico con hasta 30 átomos de carbono, R21 representa un átomo de H o un grupo metilo, y R3 representa un grupo fenilo, en caso dado substituido, o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

30 R11 representa de modo especialmente preferente un grupo alquileo, en especial un grupo alquileo con 2 a 8 átomos de carbono.

R31 representa de modo especialmente preferente un grupo metilo o un grupo fenilo.

35 La mezcla según la invención contiene preferentemente 0,0001 a 0,5 moles, de modo especialmente preferente 0,0002 a 0,1, de modo muy especialmente preferente 0,003 a 0,01 de fotoiniciador, o bien de grupo molecular eficaz como fotoiniciador, unido al polímero, por 100 g de suma en peso de A) + B).

El polímero A) tiene preferentemente un valor de K de 10 a 100, en especial de 30 a 80, de modo especialmente preferente de 40 a 60, medido en tetrahidrofurano (disolución al 1 %, 21°C).

El valor de K según Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad del polímero.

El peso molecular vinculado al anterior intervalo de valor de K es bastante más elevado que el peso molecular de los compuestos B). El peso molecular (tanto el peso molecular promedio en número, como también el peso molecular promedio en peso) del polímero A), en general, es al menos doble, en especial al menos 10 veces más elevado que el de los compuestos B).

- 5 La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero A) asciende preferentemente a -60 hasta +10°C, de modo especialmente preferentemente -55 a 0°C, de modo muy especialmente preferente -55 a -10°C.

La temperatura de transición vítrea del polímero se puede determinar según métodos habituales, como termoanálisis diferencial o Differential Scanning Calorimetry (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la denominada "temperatura de punto medio").

- 10 Los polímeros A) se pueden obtener mediante copolimerización de los componentes monómeros bajo empleo de iniciadores de polimerización habituales, así como, en caso dado, reguladores, polimerizándose a las temperaturas habituales en substancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o en disolución. Los polímeros se obtienen preferentemente mediante polimerización de los monómeros en disolventes (polimerización en disolución), en especial en disolventes de un intervalo de ebullición de 50 a 150°C, preferentemente de 60 a 120°C
- 15 bajo empleo de las cantidades habituales de iniciadores de polimerización, que se sitúan en general en un 0,01 a un 10, en especial en un 0,1 a un 4 % en peso, referido al peso total de los monómeros. Como disolventes entran en consideración en especial alcoholes, como metanol, etanol, n- e iso-propanol, n- e iso-butanol, preferentemente isopropanol y/o isobutanol, así como hidrocarburos, como tolueno, en especial bencinas de un intervalo de ebullición de 60 a 120°C. Además se pueden emplear cetonas, como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ésteres, en
- 20 el caso de acetato de etilo, así como mezclas de disolventes del tipo citado, siendo preferentes mezclas que contienen isopropanol y/o isobutanol en cantidades de un 5 a un 95, en especial de un 10 a un 80, preferentemente de un 25 a un 60 % en peso, referido a la mezcla en disolución empleada.

Como iniciadores de polimerización, en la polimerización en disolución entran en consideración, a modo de ejemplo, compuestos azoicos, peróxidos de cetona y peróxidos de alquilo.

- 25 Tras la polimerización en disolución se pueden separar los disolventes, en caso dado bajo presión reducida, trabajándose a temperaturas elevadas, a modo de ejemplo en el intervalo de 100 a 150°C. Los polímeros se pueden emplear entonces en estado exento de disolvente, es decir, como fusiones. En algunos casos, también es ventajoso obtener los polímeros mediante polimerización en substancia, es decir, sin empleo concomitante de un disolvente, pudiéndose trabajar por cargas o también continuamente, por ejemplo según los datos de la US-PS 4 042 768.

- 30 Respecto a los compuestos B)

En el caso de compuestos B) se trata de compuestos con grupos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales (abreviado grupos polimerizables), y un peso molecular promedio en peso M_w menor que 5000 g/mol.

Una característica esencial consiste en que en el caso de al menos un 10 % en peso de compuestos B se trata de compuestos con al menos un sistema de anillo no aromático, a continuación calificados como compuestos B1.

- 35 Como sistemas cíclicos no aromáticos entran en consideración sistemas cíclicos cicloalifáticos o sistemas heterocíclicos, en especial aquellos que, además de carbono, presentan también nitrógeno.

- 40 Como sistemas cíclicos cicloalifáticos entran en consideración sistemas cíclicos simples, por ejemplo un anillo de ciclohexano, o también sistemas cíclicos policíclicos, por ejemplo sistemas cíclicos constituidos por dos anillos de seis átomos de carbono, dos anillos de cinco átomos de carbono o un anillo de seis átomos de carbono y un anillo de cinco átomos de carbono; en este caso, entre dos átomos de carbono del sistema cíclico puede estar configurado en cada caso un puente de carbono adicional.

Mediante reacciones sencillas, en tales sistemas cíclicos pueden estar unidos grupos polimerizables a través de radicales (en especial grupos vinilo o acrílico, o bien metacrilo), directamente, o en caso dado a través de un distanciador (espaciador).

- 45 Compuestos B1 apropiados con sistemas cíclicos cicloalifáticos y grupos polimerizables son obtenibles bajo el nombre comercial Sartomer® o Laromer®.

Como sistema de anillo heterocíclico cítese en especial el anillo de isocianurato.

- 50 Se pueden obtener isocianuratos mediante trimerización de monoisocianatos o poliisocianatos, en especial de diisocianatos. También son conocidos otros métodos de obtención, por ejemplo aquellos en los que se parte de ácido isocianúrico.

El anillo de isocianurato se forma en total por tres grupos isocianato. En el caso de poliisocianatos trimerizados, respectivamente un grupo isocianato de poliisocianato, o bien diisocianato, es componente del anillo, los otros grupos isocianato son libres y aptos para otras reacciones. Los grupos isocianato libres se pueden hacer reaccionar fácilmente con compuestos que contienen grupos polimerizables a través de radicales. Es muy sencilla, por ejemplo, la reacción con acrilatos de hidroxialquilo. En el caso de monoisocianatos trimerizados, el anillo de isocianurato se forma por los tres grupos isocianato presentes. Los grupos polimerizables a través de radicales se unen mediante reacción con otros grupos funcionales apropiados de los monoisocianatos.

Como isocianuratos son preferentes los isocianuratos de diisocianatos habituales.

En especial se deben citar diisocianatos $X(NCO)_2$, representando X un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas constituidas por estos compuestos.

Compuestos B1 especialmente preferentes son los anteriores isocianuratos, que se obtienen mediante reacción con compuestos reactivos apropiados, en especial con (met)acrilatos de hidroxialquilo, grupos (met)acrilato.

Además del sistema cíclico no aromático, los compuestos B1 pueden contener también sistemas cíclicos aromáticos o grupos moleculares alifáticos.

Los compuestos B1 están constituidos preferentemente, en al menos un 5 % en peso, referido a su peso molecular, por átomos de carbono o nitrógeno, que son componente de un sistema cíclico. Sólo se consideran los átomos que forman el anillo, no los substituyentes de estos átomos; el anillo de isocianurato se forma, por ejemplo, por respectivamente tres átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno ($36 + 42 = 78$ g), este valor se relaciona con el peso molecular total.

De modo especialmente preferente, los compuestos B1 están constituidos en al menos un 7 % en peso, en especial en al menos un 10 % en peso, de modo muy especialmente preferente en al menos un 15 % en peso, y en una forma de ejecución especial en al menos un 20 % en peso, referido a su peso molecular, por átomos de carbono o nitrógeno, que son componentes de un sistema cíclico. Los compuestos B1 están constituidos preferentemente en no más de un 70 % en peso, de modo especialmente preferente en no más de un 50 % en peso, o bien en no más de un 45 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en no más de un 35 % en peso por átomos de carbono o nitrógeno, que son componente de un sistema cíclico.

Los compuestos B1 apropiados con un anillo de isocianurato y grupos polimerizables son obtenibles igualmente bajo el nombre comercial Sartomer® o Laromer®.

Los compuestos B pueden contener otros compuestos, además de compuestos B1.

Preferentemente, en al menos un 30 % en peso, de modo especialmente preferente en al menos un 50 % en peso, de modo muy especialmente preferente en al menos un 80 % en peso, y en especial en al menos un 100 % en peso de los compuestos B se trata de compuestos B1.

Como compuestos B), además de B1, también entran en consideración otros compuestos.

Por ejemplo cítense los monómeros indicados anteriormente, por los cuales puede estar constituido el polímero A). En especial se deben citar monómeros acrílicos con un grupo acrílico o metacrílico.

En especial cítense compuestos de (met)acrilato con varios grupos acilo.

Como compuestos (met)acrilato cítense (met)acrilatos, y en especial acrilatos de alcoholes polifuncionales, en especial aquellos que, además de los grupos hidroxilo, no contienen otros grupos funcionales, o contienen en todo caso grupos éter. Son ejemplos de tales alcoholes, por ejemplo, alcoholes bifuncionales, como etilenglicol, propilenglicol, y sus representantes de condensación más elevada, como por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, etc, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, como bisfenoles etoxilados, o bien propilados, ciclohexanodimetanol, alcoholes trifuncionales y de funcionalidad más elevada, como glicerina, trimetilolpropano, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritrita,

dimetilolpropano, dipentaeritrita, sorbita, manita, y los correspondientes alcoholes alcoxilados, en especial etoxi- y propoxilados.

5 Los productos de alcoxilación son obtenibles de modo conocido mediante reacción de los anteriores alcoholes con óxidos de alquileno, en especial óxido de etileno o propileno. El grado de alcoxilación por grupo hidroxilo asciende preferentemente a 0 hasta 10, es decir, 1 mol de grupos hidroxilo puede estar alcoxilado preferentemente con hasta 10 moles de óxido de alquileno.

Como compuestos de (met)acrilato cítense además (met)acrilatos de poliéster, tratándose de (met)acrilatos de poliesteroles.

10 Como poliesteroles entran en consideración, por ejemplo, aquellos que se pueden obtener mediante esterificación de ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos dicarboxílicos, con polioles, preferentemente dioles. Los productos de partida para tales poliésteres que contienen grupos hidroxilo son conocidos por el especialista. Como ácidos dicarboxílicos se pueden emplear preferentemente ácido succínico, ácido glutérico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido o-ftálico, sus isómeros y productos de hidrogenado, así como derivados esterificables, como anhídridos o dialquilésteres de los citados ácidos. Como polioles entran en consideración los alcoholes citados
15 anteriormente, preferentemente etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, así como poliglicoles de tipo de etilenglicol y propilenglicol.

(Met)acrilatos de poliéster se pueden obtener en varias etapas, o también en una etapa, como se describe, por ejemplo, en la EP 279 303, a partir de ácido acrílico, ácido policarboxílico, poliol.

Además, en el caso de compuestos B) se puede tratar, por ejemplo, de (met)acrilatos de epóxido o uretano.

20 (Met)acrilatos de epóxido son, por ejemplo, aquellos que son obtenibles mediante reacción de olefinas epoxidadas o poli-, o bien mono- o diglicidiléteres, como diglicidiléter de bisfenol A, con ácido (met)acrílico.

La reacción es conocida por el especialista y se describe, por ejemplo, en R. Holmann, U. V. y E. B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, Londres 1984.

25 En el caso de (met)acrilatos de uretano se trata en especial de productos de reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con poli-, o bien diisocianatos (véase igualmente R. Holmann, U. V. y E. B. Curing Formulation for Printing Inks and Paints, London 1984).

Las siguientes explicaciones son válidas para todos los compuestos B, independientemente de que se trate exclusivamente de compuestos B1 o mezclas de B1 con otros compuestos B.

30 Compuestos B) son líquidos preferentemente a 21°C, 1 bar; si se trata de compuestos sólidos a 21°C, 1 bar, estos compuestos serán convenientemente solubles en el polímero A).

La viscosidad de compuestos B, o bien de la mezcla de compuestos B, asciende preferentemente a 0,01 hasta 50 Pas, de modo especialmente preferente 0,04 a 10 Pas a 23°C, 1 bar, medido según DIN EN ISO 3219; de modo muy especialmente preferente, la viscosidad asciende a 0,04 hasta 2, y en especial 0,04 a 1 Pas.

35 El peso molecular promedio en peso Mw de los compuestos B se sitúa preferentemente por debajo de 5000, de modo especialmente preferente por debajo de 3000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón y tetrahidrofurano como agente eluyente). Este se sitúa de modo especialmente preferente por debajo de 2000 g/mol.

En media, los compuestos B en media tienen 1 a 5, preferentemente 1,5 a 3, de modo especialmente preferente 2 a 3, en una forma de ejecución especial 2 a 2,5 grupos polimerizables por molécula.

40 Respecto a la mezcla de A) y B)

La mezcla de A) y B) es apropiada como agente aglutinante, por ejemplo para agentes adhesivos, ascendiendo la fracción ponderal de A) preferentemente a un máximo de un 99 % en peso, de modo especialmente preferente un máximo de un 95 % en peso, y preferentemente al menos un 30 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 50, o bien al menos un 60 % en peso.

45 Por consiguiente, la fracción ponderal de B) asciende preferentemente como máximo a un 70 % en peso, de modo especialmente preferente como máximo a un 50 % en peso, o bien como máximo un 40 % en peso, y preferentemente al menos un 1 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 5 % en peso.

Los intervalos ponderales de A) y B) apropiados son especialmente:

para A): un 99 a un 30 % en peso, de modo especialmente preferente un 95 a un 50 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 95 a un 60 % en peso, y en especial un 95 a un 70 % en peso,

5 para B): correspondientemente un 1 a un 70 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 50 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 5 a un 40 % en peso, y en especial un 5 a un 30 % en peso.

Las indicaciones ponderales totales para A) y B) se refieren en este caso a la suma ponderal de A) y B).

La mezcla de A) y B) se puede obtener según procedimientos habituales.

Preferentemente se calienta polímero A), por ejemplo a temperaturas entre 50 y 130°C, y se introducen con agitación compuestos A), en caso dado junto con otros aditivos.

10 Respecto al empleo como agente adhesivo

La mezcla es apropiada como agente aglutinante para adhesivos. Los adhesivos pueden estar constituidos únicamente por la mezcla de A) y B).

En especial entran en consideración adhesivos en fusión, que contienen agua u otros disolventes, por ejemplo de la polimerización en disolución de A), en todo caso en cantidades reducidas, y se aplican a partir de la fusión.

15 El adhesivo, o bien el adhesivo en fusión, contiene preferentemente menos de 5 partes en peso, en especial menos de 2, o bien 1 parte en peso de agua y/o disolvente respecto a 100 partes en peso de la suma total de A) y B). De modo especialmente preferente, el adhesivo, o bien el adhesivo en fusión, está sensiblemente exento de agua y otros disolventes.

20 El adhesivo contiene preferentemente al menos un fotoiniciador (véase anteriormente). En tanto en este caso no se trate de un fotoiniciador unido al polímero, el fotoiniciador se puede añadir a la mezcla de A) y B), o ya a los componentes A) o B) en cualquier momento.

Otros aditivos que se pueden añadir al adhesivo son, por ejemplo, cargas, colorantes, agentes auxiliares eluyentes, y en especial colas (resinas plastificantes).

25 Colas son, por ejemplo, resinas naturales, como resina de colofonia y sus derivados producidos mediante desproporción o isomerización, polimerización, dimerización, hidrogenado. Estos se pueden presentar en su forma de sal, por ejemplo con contraiones (cationes) mono- o polivalentes, o preferentemente en su forma esterificada. Alcoholes que se emplean para la esterificación pueden ser mono- o polivalentes. Son ejemplos metanol, etanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2,3-propanodiol, pentaeritritol.

30 Por lo demás, también se emplean resinas de hidrocarburo, por ejemplo resinas de cumarona-indeno, resinas de politerpeno, resinas de hidrocarburo a base de compuestos de CH insaturados, como butadieno, penteno, metilbuteno, isopreno, piperileno, divinilmetano, pentadieno, ciclopenteno, ciclopentadieno, ciclohexadieno, estireno, α -metilestireno, viniltolueno.

35 Como colas se emplean en medida creciente también poliacrilatos, que presentan un peso molecular reducido. Estos poliacrilatos tienen preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w por debajo de 30 000. Los poliacrilatos están constituidos preferentemente en al menos un 60, en especial al menos un 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono.

Colas preferentes son resinas de colofonia naturales, o modificadas químicamente. Las resinas de colofonia están constituidas en su parte predominante por ácido abiético o derivados de ácido abiético.

40 La cantidad ponderal de cola asciende, por ejemplo, a 5 hasta 100 partes en peso, de modo especialmente preferente 10 a 50 partes en peso, referido a 100 partes en peso de la suma ponderal de A) + B).

Los adhesivos se emplean preferentemente como adhesivos en fusión, es decir, se aplican a partir de la fusión sobre el soporte deseado.

Los adhesivos, o bien adhesivos en fusión según la invención, son apropiados en especial para la obtención de artículos autoadhesivos, como etiquetas, bandas adhesivas o láminas adhesivas, por ejemplo láminas protectoras.

Los artículos autoadhesivos están constituidos en general por un soporte y una capa de pegamento aplicada por uno o ambos lados, preferentemente por un lado.

En el caso del material soporte se puede tratar, por ejemplo, de papel, láminas de material sintético de poliolefinas o PVC.

- 5 Los artículos autoadhesivos se obtienen en especial aplicándose el adhesivo sobre el soporte, y efectuándose a continuación una reticulación con luz UV o haces de electrones.

Una ventaja especial de la invención consiste en que se pueden obtener artículos autoadhesivos con grandes cantidades de aplicación, es decir, con capas de adhesivo gruesas.

- 10 La cantidad de aplicación puede ascender en especial a 10 hasta 300 g, preferentemente 10 a 150 g, y habitualmente 20 a 80 g por metro cuadrado de soporte.

El soporte revestido se irradia con luz de energía elevada, preferentemente luz UV, para conseguir la reticulación deseada. La energía de radiación puede ascender, por ejemplo, a 10 mJ/cm² hasta 1500 mJ/cm² de superficie irradiada.

Como artículos autoadhesivos son preferentes etiquetas o bandas adhesivas de montaje.

- 15 Además son preferentes láminas protectoras. La lámina protectora protegerá objeto en el transporte o almacenaje. Las láminas protectoras se pueden extraer de nuevo del objeto a mano sin residuos.

Los artículos autoadhesivos son apropiados para los más diversos sustratos. Los sustratos pueden estar constituidos, por ejemplo, por metal, papel, cartón, madera, materiales sintéticos, etc.

- 20 Generalmente se consigue una adhesión muy buena y una cohesión especialmente elevada, también con grosores de capa mayores.

En especial se mejora también la estabilidad térmica, es decir, las adhesiones soportan también temperaturas elevadas. Las mezclas, o bien los agentes adhesivos según la invención, son especialmente apropiados también para bandas adhesivas de montaje, que se emplean en la producción industrial, por ejemplo de automóviles.

Ejemplo 1: polímero reticulable en UV

- 25 En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio con circuito de calefacción-refrigeración, agitador, elemento térmico, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno y depósitos de dosificación se disponen en ligera corriente de nitrógeno 364 g de metiletilcetona (MEK), y se calienta a 80°C. Se añaden 100 g de una mezcla de monómeros constituida por un 94,8 % de acrilato de n-butilo, un 5 % de ácido acrílico y un 0,18 % de un fotoiniciador de la fórmula I. Tras alcanzar 80°C se añaden 4,9 g de una disolución de iniciador constituida por 13,07 g de perpivalato de terc-butilo y 86,7 g de MEK, y se polimerizó 10 min. Después se alimentan 1906 g de mezcla de monómeros en 3 h y 94,75 g de disolución de iniciador en 3 h 15 min. A continuación se añade una disolución de 6,4 g de perpivalato de terc-butilo en 41,6 g de MEK en 5 min, y se aumenta la temperatura a 85°C y se polimeriza por completo 45 min. Después se añaden 0,6 g de 2,6-di-terc-butil-p-cresol, y se enfría y envasa la disolución.

Contenido en producto sólido: 80,3 %, valor de K: 49,2

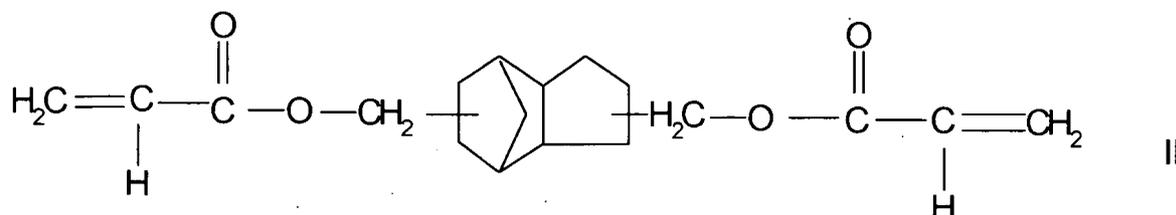
- 35 **Ejemplo 2: mezcla con isocianurato**

Se mezclan 990 g de disolución de polímero del ejemplo 1 con 0,0031 g de 4-hidroxi-tempo, y se libera de disolvente en vacío, y en este caso se calienta a 135°C. El polímero se enfría a 110°C y se mezcla con 62,4 g de un triacrilato de diisocianato de hexametileno trímico precalentado a 80°C (isocianurato constituido por 3 moléculas de diisocianato de hexametileno y 3 moléculas de acrilato de hidroxietilo, fracción de átomos de anillo 9 % en peso), y 26,7 g de Lucirin TPO-L, y se descarga tras 1 h de agitación.

Viscosidad de cizallamiento cero a 110°C 78,4 Pas

Ejemplo 3: mezcla con compuesto cicloalifático

- 5 Se mezclan 878 g de disolución de polímero del ejemplo 1 con 0,04 g de 4-hidroxi-tempo, 0,6 g de monometiléter de hidroquinona, 0,2 g de 2,6-di-terc-butil-p-cresol, y se libera de disolvente en vacío, y en este caso se calienta a 135°C. El polímero se enfría a 110°C, y se mezcla con 55,7 g de Sartomer SR 833 S precalentado y 23,9 g de Lucirin TPO-L, y después se descarga tras 1 h de agitación.



Viscosidad de cizallamiento cero a 110°C 90 Pas

Ejemplo 4

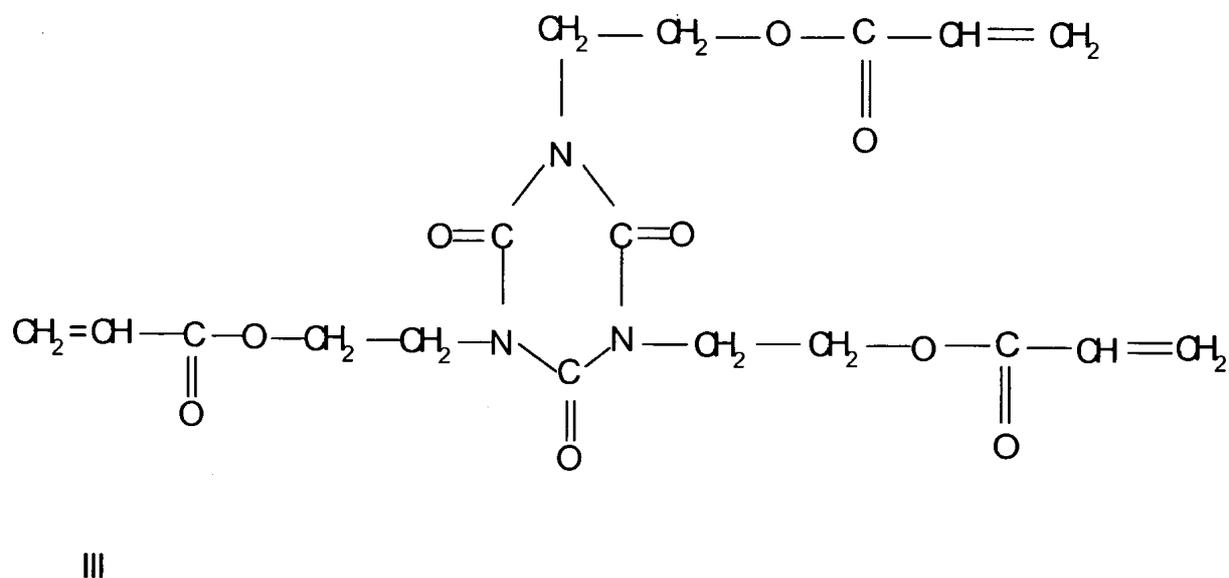
- 10 En una instalación de polimerización, constituida por reactor de vidrio con circuito de calefacción-refrigeración, agitador, elemento térmico, refrigerante de reflujo, entrada de nitrógeno y depósitos de dosificación se disponen en ligera corriente de nitrógeno 456 g de metiletilcetona (MEK), y se calienta a 80°C. Se añaden 120 g de una mezcla de monómeros constituida por un 94,73 % de acrilato de n-butilo, un 5 % de ácido acrílico y un 0,27 % de un fotoiniciador de la fórmula I. Tras alcanzar de nuevo 80°C se añaden 5,4 g de una disolución de iniciador constituida por 19,3 g de perpivalato de terc-butilo y 88,8 g de MEK, y se polimerizó 10 min.
- 15 Después se alimentan 2291 g de mezcla de monómeros en 3 h y 102,6 g de disolución de iniciador en 3 h 15 min. A continuación se añade una disolución de 6,4 g de perpivalato de terc-butilo en 52 g de MEK en 5 min, y se aumenta la temperatura a 85°C y se polimeriza por completo 45 min. La disolución se enfría.

Contenido en producto sólido: 80,1 %, valor de K: 48,0

Ejemplo 5: mezcla con isocianurato

- 20 Se mezclan 561 g de disolución de polímero del ejemplo 4 con 0,0018 g de 4-hidroxi-tempo, y se libera de disolvente en vacío, y en este caso se calienta a 135°C. El polímero se enfría a 110°C y se mezcla con 35 g de Sartomer SR 368 precalentado a 80°C y 15 g de Lucirin TPO-L, y se agita aún 1 h.

Fórmula de Sartomer SR 368 (fracción de átomos de anillo 18 % en peso):



- 25 Viscosidad de cizallamiento cero a 110°C 46 Pas

Ejemplo 6: mezcla con isocianurato

5 Se mezclan 728 g de disolución de polímero del ejemplo 4 con 0,021 g de 4-hidroxi-tempo, y se libera de disolvente en vacío, y en este caso se calienta a 135°C. El polímero se enfría a 110°C y se mezcla con 57,6 g de una disolución acetónica de un triacrilato de IPDI-trímero al 79 % (constituido por 3 moléculas de diisocianato de isoforona y 3 moléculas de acrilato de hidroxietilo, fracción de átomos de anillo 29 % en peso). Se añaden aún 21 g de Lucirin TPO-L. Después se desgasifica adicionalmente a 110°C 15 min en vacío. La mezcla se descarga.

Viscosidad de cizallamiento cero a 110°C 116 Pas

Ejemplo comparativo 1

10 Se mezclan 536 g de disolución de polímero del ejemplo 1 con 0,0018 g de 4-hidroxi-tempo, y se libera de disolvente en vacío, y en este caso se calienta a 135°C. El polímero se enfría a 110°C y se mezcla con 35,14 g de diacrilato de hexametileno precalentado a 80°C y 15 g de Lucirin TPO-L, y después se descarga tras 1 h de agitación.

Viscosidad de cizallamiento cero a 110°C 43 Pas

Métodos de ensayo

15 Se emplearon las mezclas como pegamento en fusión sin otros aditivos. Se calentaron a 95°C, y se aplicaron directamente sobre una lámina de tereftalato de polietileno (PETP) por medio de una rasqueta de paletas (cantidad de aplicación de pegamento 60 g seco/m²).

Después se irradiaron las láminas revestidas con luz UV. La dosis de irradiación se indica en la tabla (espectro de H; presión media de Hg, 120 W/cm).

Después se llevaron a cabo los siguientes controles

20 El soporte revestido con adhesivo se cortó en bandas de ensayo de 25 mm. Para la determinación de la resistencia a la peladura, las bandas de ensayo se pegaron con un área adherida de 25 mm² sobre la superficie de control de acero (acero Afer), se arrolló 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso, se almacenó 10 min (en clima normalizado, 50 % de humedad relativa del aire, 1 bar, 23°C), y a continuación se cargó con un peso suspendido de 1 kg (en clima normalizado). La medida de la resistencia a la peladura era el tiempo hasta la caída del peso; se calculó respectivamente el promedio de cinco medidas.

25

30 En la determinación de la resistencia a la peladura (adhesión) se pegó respectivamente una banda de control de 2,5 cm de anchura sobre la superficie de ensayo de acero, y se arrolló 1 vez con un rodillo de 1 kg de peso. Después se sujetó con un extremo en ambas mordazas de una instalación de control de alargamiento por tracción. La banda adhesiva se retiró de la superficie de ensayo con 300 mm/min bajo un ángulo de 180°, es decir, se dobló y se extrajo paralelamente a la chapa de control, y se midió la energía necesaria a tal efecto. La medida de la resistencia a la peladura era la fuerza en N/2,5 cm, que resultó como valor promedio a partir de cinco medidas.

La resistencia a la peladura se determinó 24 horas tras la unión por pegado. Tras este tiempo, la fuerza adhesiva se había desarrollado por completo.

35 Para el ensayo SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature, resistencia térmica) se elaboraron las muestras como para el ensayo de cizallamiento, se pegaron sobre acero, pero en este caso se arrollaron 4 veces con un rodillo de 2 kg de peso, y se almacenaron 16 horas en clima normalizado. Después se suspendieron las muestras en un armario secador climatizado, se cargaron con 1 kg, y se aumentó la temperatura en etapas de 0,5°C/min. Como medida de la resistencia térmica es válida la temperatura a la que el peso cae. Se indica el valor medio de tres medidas.

ES 2 376 773 T3

Tabla: resultados de los ensayos

| Ejemplo | Dosis UV-C mJ/cm ² | Resistencia a la peladura Minutos | Resistencia a la peladura sobre acero N/25 mm | Ensayo S.A.F.T. °C |
|-----------------------|----------------------------------|---|---|---------------------------|
| Ejemplo 2 | 20 | | 22,6 | 56 |
| | 30 | 783 | 23,1 | 66 |
| | 50 | | 23,3 | 87 |
| Ejemplo 3 | 20 | 209 | 27,0 | 84 |
| | 30 | > 6000 | 25,8 | |
| | 50 | > 6000 | 20,1 | 167 |
| Ejemplo 5 | 20 | > 6000 | 25,3 | > 180 |
| | 30 | > 6000 | 23,4 | > 180 |
| | 50 | > 6000 | 17,4 | > 180 |
| Ejemplo 6 | 19 | > 6000 | 18,0 | 164 |
| Ejemplo comparativo 1 | 20 | 8 | 20,7 | 43 |
| | 30 | 4 | 19,7 | 47 |
| | 50 | 33 | 21,1 | 79 |
| | | | | |

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla que contiene
- A) un polímero que es obtenible mediante polimerización de compuestos polimerizables a través de radicales, y
- 5 B) compuestos con grupos con insaturación etilénica, polimerizables a través de radicales (abreviado grupos polimerizables), y un peso molecular promedio en peso Mw de 5000 g/mol,
- caracterizada porque en el caso de al menos un 10 % en peso de compuestos B se trata de compuestos B1 con al menos un sistema cíclico no aromático, tratándose en el caso del sistema cíclico no aromático de los compuestos B1 de un sistema cíclico de isocianurato, o de un sistema de anillos bi- o policíclico cicloalifático.
- 10 2.- Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque el polímero A) está constituido en al menos un 40 % en peso por (met)acrilatos de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono.
- 3.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el polímero es reticulable mediante irradiación con luz de energía elevada.
- 4.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque al polímero está unido un fotoiniciador.
- 15 5.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el polímero tiene un valor de K de 10 a 100 (tetrahidrofurano, disolución al 1 % en peso, 21°C).
- 6.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en el caso del polímero se trata de un polímero en disolución.
- 7.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en el caso del sistema cíclico no aromático de los compuestos B1 se trata de un sistema cíclico cicloalifático bi- o policíclico.
- 20 8.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en el caso del sistema cíclico no aromático de los compuestos B1 se trata de un sistema cíclico de isocianurato.
- 9.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque en el caso de al menos un 50 % en peso de compuestos B se trata de compuestos B1.
- 25 10.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque los compuestos B1 están constituidos en al menos un 10 % en peso, referido a su peso molecular, por átomos de carbono o nitrógeno, que son componente de un sistema cíclico.
- 11.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque los compuestos B) contienen en media 1 a 5 grupos polimerizables por molécula.
- 30 12.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque en el caso de los grupos polimerizables de los compuestos B se trata de grupos acrílico o metacrílico.
- 13.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la fracción ponderal de compuestos B) asciende a un 5 hasta un 70 % en peso, referido a la suma ponderal de A) + B).
- 14.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque la mezcla contiene 0,0001 a 0,5 moles de un fotoiniciador o un grupo fotoiniciador por 100 g de suma ponderal de polímero A) y compuestos B).
- 35 15.- Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque la mezcla contiene menos de 5 partes en peso de agua o disolvente, referido a 100 partes en peso de suma ponderal de A) y B).
- 16.- Empleo de la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 15 como adhesivo.
- 17.- Etiquetas, láminas o bandas autoadhesivas obtenibles mediante empleo de la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 15 como adhesivo.
- 40 18.- Procedimiento para la obtención de artículos autoadhesivos, caracterizado porque se aplica una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 15 sobre un soporte, y se irradia con radiación de energía elevada.