

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 182**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09172222 .3**
96 Fecha de presentación: **05.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2186869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Poliacrilatos reticulables térmicamente y procedimiento para su obtención**

30 Prioridad:
22.10.2008 DE 102008052625

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.09.2012

73 Titular/es:
TESA SE
KST. 9500 - BF. 645 QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE

72 Inventor/es:
Grittner, Norbert;
Hansen, Sven;
Prenzel, Alexander y
Zöllner, Stephan

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

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).

ES 2 387 182 T3

DESCRIPCIÓN

Poliacrilatos reticulables térmicamente y procedimiento para su obtención

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la reticulación térmica de poliacrilatos, un sistema de reticulante-acelerante para tales reticulaciones así como a los poliacrilatos reticulables o reticulados térmicamente obtenidos del modo correspondiente.

- 10 Para aplicaciones industriales de gran valor, en especial también para masas adhesivas, autoadhesivas o de sellado en caliente, se utilizan entre otros los poliacrilatos; porque se ha demostrado que son especialmente indicados para satisfacer las exigencias crecientes de estos campos de aplicación.

- 15 En efecto, las masas adhesivas deben tener una buena pegajosidad ("tacking") y ser capaces de satisfacer las exigencias elevadas en términos de resistencia al cizallamiento. Al mismo tiempo deberán presentar además una buena idoneidad para el procesado (transformación), en especial una buena idoneidad para el recubrimiento de materiales soporte con estas masas. Esto se consigue en especial con poliacrilatos de peso molecular elevado, polaridad elevada y reticulación posterior eficaz. Por otro lado, los poliacrilatos pueden fabricarse transparentes y son resistentes a la intemperie.

- 20 Para el recubrimiento con masas de poliacrilato en solución o en dispersión, que se pueden utilizar por ejemplo como material adhesivo, soporte viscoelástico o masas termosellables, la reticulación térmica es el estado de la técnica desde hace mucho tiempo. Por lo general se añade el reticulante térmico, p.ej. un isocianato multifuncional, un quelato metálico o un epóxido multifuncional, a la solución de un poliacrilato dotado de los grupos funcionales correspondientes, se recubre con esta mezcla la superficie de un sustrato mediante una rasqueta o racleta y segui-
- 25 damente se seca. De este modo se evaporan los diluyentes, es decir disolventes orgánicos o agua en el caso de dispersiones, y se reticula el poliacrilato. La reticulación es muy importante para los recubrimientos porque con ella adquieren un grado suficiente de cohesión y resistencia al cizallamiento en caliente. Sin reticulación, los recubrimientos serían demasiado blandos y se derretirían cuando se sometieran a fuerzas mecánicas incluso poco elevadas. Para obtener un buen resultado de recubrimiento es esencial tener en cuenta el "pot-life" (tiempo disponible para la transformación, durante el cual el sistema se halla en un estado todavía procesable o manipulable), que puede variar mucho en función del sistema de reticulación. Si este tiempo es demasiado corto, entonces el reticulante ya reacciona dentro de la solución del poliacrilato, la solución empieza a reticularse (empieza a gelificarse) y ya no puede aplicarse de modo uniforme.

- 35 En especial por razones de índole medioambiental, el proceso tecnológico de fabricación de masas autoadhesivas sigue evolucionando. Debido a la normativa medioambiental de carácter restrictivo y al aumento de precio de los disolventes, la industria se ha visto obligada a eliminar en el mayor grado posible los disolventes del proceso de fabricación de los polímeros. A nivel industrial son, pues, cada vez más importantes los procesos de fusión (también llamados procesos de fusión en caliente o "hot-melt") con una técnica de recubrimiento sin disolventes para la fabri-
- 40 cación de los polímeros, en especial de las masas autoadhesivas. Para ello se procesan masas poliméricas fusibles, es decir, masas poliméricas de este tipo, que a temperaturas elevadas pasan a un estado fluido, sin descomponerse. Dichas masas pueden procesarse perfectamente en este estado fundido. En desarrollos ulteriores de este proceso, la fabricación puede realizarse también con pequeñas cantidades de disolventes o sin disolvente en absoluto.

- 45 La implantación de la tecnología "hotmelt" plantea exigencias crecientes a las masas adhesivas. Se están estudiando intensamente las posibles mejoras en especial de las masas de poliacrilatos fusibles recién mencionados (otras denominaciones: "hotmelts de poliacrilato", "hotmelts de acrilato"). Para el recubrimiento de masas de poliacrilato fundidas hasta ahora no se ha generalizado mucho la reticulación térmica, a pesar de las ventajas que tendría este procedimiento.

- 50 Hasta el presente, los hotmelts de acrilato se reticulan sobre todo por procedimientos químicos de radiación (radiación UV, radiación electrónica ESH). Sin embargo, estos procedimientos tienen diversos inconvenientes:

- en el caso de la reticulación por rayos UV solamente pueden reticularse las capas que son transparentes a la radiación UV (que permiten el paso de la radiación UV),
- en el caso de la reticulación por rayos electrónicos (ESH), los rayos electrónicos penetran hasta una profundidad limitada, que depende de la densidad del material irradiado y de la tensión del acelerante,
- en los dos procedimientos recién mencionados, las capas presentan después de la reticulación un perfil y la capa autoadhesiva no es homogénea.

- 60 La capa autoadhesiva tiene que ser relativamente delgada, con el fin de obtener capas bien reticuladas. En función de la densidad, tensión de acelerante (ESH) y de la longitud de onda activa (UV) variará lógicamente el grosor irradiable, pero siempre será muy limitado, de modo que no podrán reticularse capas de cualquier grosor y el resultado de la reticulación distará mucho de ser homogéneo.

- 65 En el estado de la técnica se conocen también algunos procedimientos de reticulación térmica de los hotmelts de

acrilato. En estos casos se añade siempre un reticulante a la masa fundida de acrilato antes de realizar el recubrimiento, después de efectúa el moldeo y se enrolla en forma de bobina.

En el documento EP-0 752 435 A1 se describe la reticulación térmica directa de masas de hotmelt de acrilato, que contienen grupos NCO reactivos. Los isocianatos sin bloqueantes que se emplean, en especial los isocianatos impedidos estéricamente y los dimerizados, requieren condiciones de reticulación muy drásticas, de modo que la reacción técnica correcta plantea problemas. El procedimiento descrito en la patente EP-0 752 435 A1 en las condiciones de procesado de la masa fundida conduce a una reticulación rápida, relativamente amplia, de modo que resulta difícil procesar la masa, en especial en lo tocante a recubrir con ella los materiales de soporte. En especial, no se pueden obtener capas de adhesivo muy homogéneas, que se requieren para muchas aplicaciones técnicas de las cintas adhesivas.

Pertenece también al estado de la técnica el uso de isocianatos bloqueados. El inconveniente de este concepto es la liberación de los grupos bloqueadores o de sus fragmentos, que tienen un efecto negativo en las propiedades adhesivas técnicas. Un ejemplo de ello es la patente US 4,524,104 A. En ella se describen autoadhesivos de fusión de acrilato, que pueden reticularse con poliisocianatos bloqueados junto con cicloamidinas o sus sales, que actúan como catalizadores. En este sistema pueden perjudicar seriamente las propiedades del producto por un lado el catalizador necesario, pero sobre todo el HCN formado, el fenol, la caprolactama o similares. Además, en este concepto, se requieren a menudo condiciones drásticas para liberar los grupos reactivos. Hasta el presente no se ha mencionado ningún uso apreciable del producto y además no parece atractivo. En la patente US 6,340,719 B1 se describen también mono- o poliisocianatos bloqueados, que se incorporan al poliácrlato gracias a sus dobles enlaces. También en este caso surgen los problemas antes mencionados y a ello hay que añadir que durante el procesado (transformación) de la masa fundida no deberá tener lugar en ningún caso el desbloqueo, porque la inserción en la estructura (esqueleto) del polímero ya podría provocar la reacción de los grupos funcionales isocianato liberados, formándose un retícula y, por tanto, gelificándose el material.

En el documento DE 10 2004 044 086 A1 se describe un procedimiento para la reticulación térmica de los hotmelts de acrilato, en el que se aplica un recubrimiento de copolímero de acrilato funcionalizado, sin disolventes, que después de la adición por dosificación de un reticulante térmicamente reactivo, dispone de un tiempo de procesado suficientemente prolongado para poder realizar la formulación, acarreo y recubrimiento, con preferencia por un procedimiento de cilindros sobre una capa de otro material que tiene forma de cinta (banda), en especial sobre un material soporte en forma de cinta o una capa de masa adhesiva, y que después de efectuar el recubrimiento se reticula definitivamente en condiciones suaves hasta alcanzar una cohesión suficiente para las cintas adhesivas. El inconveniente de este procedimiento consiste en que la reactividad del reticulante (isocianato) predetermina el tiempo disponible para el procesado y el grado de reticulación. Cuando se emplean isocianatos, estos reaccionan en parte ya en el mismo momento de la adición, con lo cual, en función del sistema, puede resultar que el tiempo sin gel sea muy corto. Por lo tanto, una masa que tenga un contenido elevado de grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilo o ácido carboxílico, ya no será apropiada para el recubrimiento. La consecuencia de semejante recubrimiento sería un lienzo sembrado de motas de gel, es decir, un lienzo no homogéneo.

Surge también el problema de que queda limitado el grado de reticulación que puede conseguirse. Si con la adición de una cantidad elevada de reticulante se desea un grado de reticulación elevado, esto tiene sus inconvenientes en el caso de emplear isocianatos multifuncionales. La masa reaccionaría con una velocidad excesiva y el recubrimiento, suponiendo que fuera posible, debería realizar con poco tiempo disponible y, por ello, con velocidad de recubrimiento muy elevada, lo cual incrementaría la problemática del lienzo no homogéneo resultante del recubrimiento.

En el documento DE 100 08 841 A1 se describen poliácrlatos, que pueden obtenerse por reticulación térmica de una mezcla de polímeros, que contienen grupos protectores tert-butoxicarbonilo (BOC), un fotoiniciador catiónico y un isocianato bifuncional y/o un epóxido bifuncional. Se describe también un procedimiento de obtención de poliácrlatos reticulados, en el que en primer lugar se protegen los polímeros a reticular con la introducción de grupos tert-butoxicarbonilo y no se realiza la reticulación por tratamiento térmico hasta después de haber desprotegido los poliácrlatos. La introducción de los grupos protectores sirve para evitar la reacción de reticulación, reservada para un momento posterior, a pesar de que en los primeros estadios del proceso ya existen temperaturas elevadas, por ejemplo como ocurre en el caso del proceso hotmelt. La protección se requiere en especial para evitar la reacción de reticulación en este período de tiempo, pero también para evitar todas las demás reacciones competidoras, que pudieran atar los grupos funcionales no protegidos del polímero a procesar, en especial los grupos funcionales hidroxilo.

El inconveniente del procedimiento descrito consiste en que los grupos reactivos tienen que liberarse después del recubrimiento aplicando una radiación UV. Por ello surgen también para la reticulación los inconvenientes que ya se han descrito previamente para la reticulación inducida por radiación (UV). Por otro lado se libera el isobuteno, que es un compuesto inflamable.

En el documento EP 1 317499 A se describe un procedimiento para la reticulación de poliácrlatos mediante reticulación con epoxi iniciada con rayos UV, en el que los poliácrlatos se funcionalizan con los grupos correspondientes antes de la polimerización. El procedimiento tiene sus ventajas de resistencia al cizallamiento de los poliácrlatos

reticulados con respecto a los mecanismos convencionales de reticulación, en especial a la reticulación con radiación electrónica. En este documento se describe el uso de compuestos oxigenados di- o multifuncionales, en especial de epóxidos o alcoholes di- o multifuncionales, que actúan como reactivos de reticulación para poliacrilatos funcionalizados, en especial para adhesivos de fusión de acrilato funcionalizados. Dado que la reticulación puede iniciarse con rayos UV, surgen también en este caso los inconvenientes mencionados anteriormente.

En el documento EP 1 978 069 A se describe un sistema de reticulante para la reticulación térmica de poliacrilatos, en el que se emplea un sistema de reticulante-acelerante que contiene como reticulante por lo menos un compuesto provisto de grupos epoxi y como acelerante por lo menos un compuesto que tiene una temperatura de fusión inferior a la del poliacrilato y que facilita la reacción entre los poliacrilatos y los grupos epoxi. Como acelerantes de este tipo se han propuesto por ejemplo aminas o fosfinas. Este sistema permite conseguir ya una buena utilización del procedimiento de fusión en caliente, pero sería deseable disponer de una mayor velocidad de reticulación del poliacrilatos después del moldeo.

Por otro lado, en WO 2005/014682 A1 se describen poliuretanos reticulables, que se obtienen mediante un reticulante epoxi y otro componente, que se describe como agente reticulante (endurecedor) epoxi. Dicho reticulante (endurecedor) puede ser entre otros un compuesto triazina, guanidina o poliamina.

Es objeto de la invención posibilitar la reticulación térmica de masas de poliacrilato procesables en forma de masa fundida (hotmelts de poliacrilato), disponiendo de un tiempo abierto para el procesamiento (pot-life) de la masa fundida suficientemente largo, en especial si se compara con el pot-life de otros sistemas ya conocidos de reticulación térmica para hotmelts de poliacrilato y aportar una alternativa a los sistemas que ya se han descrito en los documentos DE 10 2004 044 086 A o EP 1 978 069 A. Después del moldeo de la masa de poliacrilato debería realizarse con preferencia una reacción de reticulación a temperaturas reducidas (por ejemplo a temperatura ambiente), que tenga lugar con mayor velocidad que en el caso de los sistemas conocidos hasta el presente, y/o también deberían utilizarse con preferencia sistemas de reticulante-acelerante, cuyos productos de degradación o de combustión sean más ecológicos, en especial gracias al menor contenido de cloro del reticulante.

Para ello deberá poderse prescindir del uso de grupos protectores, que eventualmente tendrían que eliminarse de nuevo por radiación actínica o por otros métodos, y de compuestos volátiles, que después permanecen en el producto y se evaporan. Por otro lado, el grado de reticulación de la masa de poliacrilato deberá ajustarse al nivel deseado, sin que las ventajas incidan negativamente en la ejecución del proceso.

A continuación, las masas de poliacrilato se denominarán también de forma abreviada y de modo sinónimo como "poliacrilatos". Para indicar las masas de poliacrilato se emplea también el término "polimerizados"; para indicar las masas de poliacrilato reticuladas o que se hallan en la fase inicial de la reticulación se empleará el término "polímeros".

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que un sistema de reticulante-acelerante ("sistema de reticulación") que contiene como reticulante por lo menos un éter cíclico, en especial un compuesto que contenga grupos epóxido u oxetano, y como acelerante por lo menos un compuesto que sirve para acelerar las reacciones de reticulación a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de un poliacrilato a reticular gracias a compuestos que contienen grupos epóxido u oxetano, permite dar una solución excelente al objeto mencionado; como acelerantes se emplean en especial uno o varios productos de reacción de por lo menos dos moléculas de cianamida y/o uno o varios derivados de los mismos.

Una sustancia de acción acelerante significa en especial que dicha sustancia facilita la reacción de reticulación en el sentido de que proporciona una velocidad de reacción suficiente según la invención, mientras que la reacción de reticulación no se realizaría o se realizaría con una velocidad lenta e insuficiente en ausencia del acelerante en los parámetros de reacción elegidos, en concreto en una temperatura, que se sitúa por debajo de la temperatura de fusión del poliacrilato. El acelerante permite, pues, una mejora esencial de la cinética de la reacción de reticulación. Esto puede tener lugar según la reacción por medios catalíticos, pero también por la incorporación al proceso de reacción. Los poliacrilatos a reticular contienen grupos funcionales que son apropiados para realizar reacciones de reticulación con grupos epóxido u oxetano, en especial reacciones de tipo adición o sustitución. Los epóxidos sin los acelerantes en cuestión reaccionan solamente con aportación de calor y en especial después de una aportación prolongada de energía térmica. Los oxetanos a su vez reaccionarían todavía peor sin los catalizadores o sin los acelerantes. Las sustancias acelerantes conocidas, por ejemplo el ZnCl_2 , conducen ciertamente a una mejora de la capacidad de reacción en el intervalo de temperaturas de la masa fundida, pero si falta la aportación de energía térmica desde el exterior (es decir, por ejemplo a temperatura ambiente), la reactividad de los epóxidos o de los oxetanos se pierde incluso en presencia de los acelerantes, de modo que se interrumpe la reacción de reticulación (por lo tanto, a la temperatura indicada ya no actúan como acelerantes en el sentido definido previamente). Esto puede ser un problema en especial cuando como los poliacrilatos procesados como hotmelts tienen que aplicarse como recubrimiento en un período de tiempo relativamente corto (unos minutos) y después se enfrían rápidamente a temperatura ambiente o a la temperatura de almacenaje por falta de aportación térmica adicional. Sin iniciar otra reacción de reticulación no se podrían lograr grados de reticulación elevados, lo cual en especial en muchos sectores de aplicación de los poliacrilatos, en especial en el uso como masas autoadhesivas, se traduciría en una menor

cohesión de la masa.

Si se añade el sistema de reticulante con acelerantes funcionales únicamente en calor, por ejemplo un reticulante epóxido u oxetano en presencia de ZnCl_2 , demasiado pronto al sistema del poliacrilato (para conseguir un grado de reticulación suficiente), entonces las masas no podrán procesarse de modo homogéneo, en especial no podrán formularse ni aplicarse en forma de recubrimiento, ya que dichas masas reticulante con una velocidad excesiva o incluso pueden gelificar (reticular de modo "incontrolado").

Con la combinación de la invención de los componentes mencionados se puede aportar un procedimiento de reticulación térmica, que durante el procesado de las masas de poliacrilato fundidas y calientes, es decir de las masas fundidas, no conduce a reacciones incontroladas (gelificación de la masa) y permite disponer de un tiempo suficientemente prolongado para el procesado (pot-life), de modo que en especial en caso de aplicación de recubrimiento en forma de capa o de aplicación sobre un soporte permita obtener un capa homogénea y sin burbujas. El sistema de reticulante-acelerante es capaz además de seguir reticulando el poliacrilato después del procesado, en especial después de la aplicación en forma de capa o de la aplicación sobre un soporte, con una aportación de energía térmica netamente inferior a la requerida para la fusión de la masa, es decir, después del enfriamiento, sin que sea necesaria la irradiación actínica y esto con una velocidad de reticulación significativamente mayor que la que tienen los sistemas ya conocidos del estado de la técnica.

En especial gracias al sistema de reticulante-acelerante, los poliacrilatos son capaces de seguir reticulándose sin necesidad de aportación de energía térmica (calentamiento) adicional activa, es decir, añadida por el mismo procedimiento, en especial después de enfriar a temperatura ambiente (t.amb., 20°C) o a una temperatura próxima a la temperatura ambiente. En especial en esta fase de la reticulación se puede prescindir del calentamiento, sin que esto se traduzca en la interrupción de la reacción de reticulación.

La reivindicación principal se refiere, pues, a una masa fundida de poliacrilato, que contiene un sistema de reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos, que contienen como reticulante por lo menos una sustancia provista de grupos epóxido u oxetano, y por lo menos una sustancia que actúa acelerando (acelerante) de la reacción de reticulación a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliacrilato, en especial a temperatura ambiente, en forma de uno o varios productos de reacción de por lo menos dos moléculas de cianamida y/o uno o varios derivados de dichos productos de reacción; en especial dímeros (dicianodiamida) y/o trímeros sin sustituir (melamina) y/o trímeros sustituidos (derivados de 1,3,5-triazina) de la cianamida de los mismos. Los acelerantes mencionados son conocidos como reticulantes (endurecedores) de resinas epoxi, pero ahora se ha encontrado de modo sorprendente que son también idóneos como acelerantes de la reticulación de los poliacrilatos, que después de la activación térmica en un proceso hotmelt siguen reticulando a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que las temperaturas normales de reacción para la reticulación de las resinas epoxi se sitúan aprox. en 180°C (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, T. Günther, B. Mertschenk, U. Rust, Cyanamides, vol. 10, 173-197, 6ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003) y por lo tanto se sitúan muy por encima de las temperaturas del proceso hotmelt y después de un cierto período de tiempo alcanzan un grado de reticulación estable. La utilización de tales sistemas como acelerantes no era previsible para los expertos. Además, estos sistemas de acelerante tienen la ventaja de que permanecen dentro de la masa adhesiva en calidad de componente no volátil, ya que se integran en el polímero ya sea con enlaces covalentes, p.ej. por reacción con un epóxido para formar un derivado 2-iminooxazolidina o ya sea con enlaces iónicos por neutralización del ácido acrílico del poliacrilato. Se ha encontrado de modo especialmente sorprendente para los acelerantes mencionados según la invención que en lo que respecta a la velocidad de reacción de reticulación son claramente superiores por ejemplo a los descritos en el documento EP 1 978 069 A.

El sistema de reticulante-acelerante se utiliza en especial en presencia de grupos funcionales, capaces de realizar una reacción de reticulación con grupos epóxido u oxetano, en especial en forma de una adición o una sustitución. Se produce, pues, con preferencia una reticulación de los componentes que llevan grupos funcionales con los componentes que llevan grupos epóxido u oxetano (en especial en el sentido de una reticulación de los componentes poliméricos correspondientes que llevan los grupos funcionales a través de los compuestos que llevan los grupos epóxido u oxetano como puentes de reticulación).

En principio para los reticulantes que contienen grupos oxetano pueden utilizarse también los acelerantes que ya se han descrito para los epóxidos en la patente EP 1 978 069 A, a saber, las aminas (que formalmente pueden tomarse como productos de sustitución del amoníaco; en las fórmulas siguientes, estos sustituyentes se representan con la letra "R" y abarcan en especial los restos alquilo y/o arilo y/u otros restos orgánicos), con preferencia especial aquellas aminas que no reaccionan o reaccionan poco con los componentes de los poliacrilatos; como acelerantes pueden elegirse en principio tanto las aminas primarias (NRH_2), como las secundarias (NR_2H) y las terciarias (NR_3), obviamente también aquellas que tienen varios grupos amino primarios y/o secundarios y/o terciarios; los acelerantes especialmente preferidos son las aminas terciarias, por ejemplo trietilamina, trietilenodiamina, bencildimetilamina, dimetilamino-metilfenol, 2,4,6-tris-(N,N-dimetilamino-metil)-fenol, N,N'-bis(3-(dimetil-amino)propil)urea; como acelerantes pueden utilizarse también con ventaja las aminas multifuncionales, por ejemplo las diaminas, triaminas y/o tetraminas (son especialmente indicadas por ejemplo la dietilenotriamina, trietilenotetramina, trimetilhexametilendiamina); otros acelerantes que también son fundamentalmente idóneos son la piridina, el imidazol (por ejemplo el 2-metilimidazol), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno; también las poliaminas cicloalifáticas pueden utilizarse perfecta-

mente como acelerantes; son también indicados los acelerantes basados en fosfatos, por ejemplo las fosfinas y/o los compuestos de fosfonio, por ejemplo la trifenilfosfina o el tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio. En lo que respecta a la reacción de reticulación, estos acelerantes reaccionan con los oxetanos más lentamente que los sistemas formados por epóxidos y/u oxetanos y los productos de reacción resultantes de por lo menos dos moléculas de cianamida y/o uno o varios derivados, pero los sistemas de acelerantes oxetano tienen la ventaja de que no contienen compuestos orgánicos clorados condicionados por el mismo proceso de obtención.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de reticulación de poliacrilatos, que puede realizarse mediante el sistema de reticulante-acelerante de la invención; en especial, un procedimiento para la reticulación térmica de masas adhesivas de poliacrilato que pueden procesarse en forma de masa fundida, dicho poliacrilato contiene grupos funcionales que son idóneos para realizar reacciones de reticulación con éteres cíclicos, en dicho procedimiento se utiliza el sistema de reticulante-acelerante recién descrito.

En el supuesto de que, en relación con el procedimiento de la invención, se hagan a continuación propuestas de formas de ejecución ventajosas del sistema de reticulante-acelerante utilizado, es decir, por ejemplo composiciones ventajosas y similares, estas deberían aplicarse también al sistema de reticulante-acelerante de la invención propiamente dicho, incluso sin relación directa con las representaciones y reivindicaciones del procedimiento.

Los compuestos que contienen grupos epóxido u oxetano son en especial epóxidos u oxetanos multifuncionales, es decir, aquellos que contienen por lo menos dos grupos epóxido u oxetano, por consiguiente se produce en conjunto una reticulación indirecta de los componentes que llevan grupos funcionales.

Además o en lugar de los epóxidos u oxetanos bi- y/o multifuncionales pueden utilizarse también compuestos de grupos funcionales mixtos, es decir, compuestos que contienen por lo menos un grupo epóxido y por lo menos un grupo oxetano, en especial los que contienen exactamente un grupo epóxido y un grupo oxetano.

De modo descollante y no previsible, el procedimiento de la invención proporciona la ventaja de que puede efectuarse un proceso de reticulación estable de los poliacrilatos, a saber, con una excelente posibilidad de regulación y control en lo que respecta al cuadro de la reticulación gracias a la amplia disociación (separación) entre el grado de reticulación y la reactividad (cinética de la reacción).

El procedimiento de la invención sirve de modo ventajoso para la reticulación térmica de poliacrilatos. Se parte de una masa de poliacrilato (a continuación denominada simplemente "poliacrilato"), en especial de un copolímero de poliacrilato, basado en ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, de los que por lo menos una parte contiene grupos funcionales, que pueden reaccionar del modo descrito previamente con éteres cíclicos, en especial con grupos epóxido u oxetano, formándose en especial un enlace covalente.

Los poliacrilatos reticulados pueden utilizarse para todos los campos de aplicación posibles, en los que se desea una cierta cohesión de la masa. Es especialmente favorable el procedimiento para materiales viscoelásticos basados en poliacrilatos. Un ámbito especial de aplicación del procedimiento de la invención es la reticulación térmica de masas adhesivas, en especial de masas adhesivas de tipo hot-melt.

En el procedimiento de la invención se trabaja con ventaja especial iniciando la reticulación de la masa fundida del poliacrilato y después enfriándola en el momento, en el que el poliacrilato todavía puede procesarse perfectamente, es decir, por ejemplo cuando puede aplicarse en forma de recubrimiento homogéneo y/o puede moldearse de forma excelente. En especial para las cintas adhesivas es necesario conseguir un lienzo de recubrimiento que sea homogéneo y uniforme y en la capa de masa adhesiva no deberán estar presentes grumos, ni motas ni nada por el estilo. Para las demás formas de aplicación se exigen también poliacrilatos que tengan la debida homogeneidad.

Existe idoneidad para el moldeo o para el recubrimiento cuando el poliacrilato todavía no está reticulado o lo está solamente en un grado reducido; el grado de reticulación se sitúa con ventaja en el inicio del enfriamiento en un valor no superior al 10 %, con preferencia no superior al 3 %, todavía mejor si no es superior al 1 %. La reacción de reticulación sigue progresando después del enfriamiento, hasta alcanzar el grado de reticulación definitivo.

El término "enfriar" indica también aquí y a continuación el dejar enfriar pasivamente después de retirar el calentamiento.

El procedimiento de la invención puede llevarse a la práctica en especial de modo que se inicie (es decir, térmicamente) la reticulación de la masa fundida del poliacrilato en presencia del reticulante, en especial del sistema de reticulante-acelerante, con preferencia en un momento poco antes del proceso final, en especial antes del moldeo o del recubrimiento. Esto se realiza habitualmente en un reactor de transformación (compounder, por ejemplo una extrusora). Después se saca la masa del reactor de transformación y se sigue procesando y/o moldeando del modo deseado. Durante la transformación o moldeo o después se enfría el poliacrilato, se puede enfriar activamente y/o se puede interrumpir el calentamiento o se puede calentar el poliacrilato a una temperatura inferior a la temperatura de procesado (eventualmente después de haber realizado un enfriamiento activo previo), si la temperatura no debiera descender hasta la temperatura ambiente.

El procesado posterior o el moldeo puede ser con ventaja especial el recubrimiento sobre un soporte permanente o provisional.

5 En una variante muy ventajosa de la invención se recubre el poliacrilato en el momento de sacarlo del reactor de procesado o posteriormente sobre un soporte permanente o provisional y durante el recubrimiento o después del recubrimiento se enfría la masa de poliacrilato a temperatura ambiente (o a una temperatura próxima a la temperatura ambiente), en especial inmediatamente después de realizar el recubrimiento.

10 Iniciar "poco antes" del procesado final significa en especial que por lo menos uno de los componentes requeridos para la reticulación (en especial los compuestos que contienen grupos epóxido u oxetano y/o el acelerante) se añaden al hotmelt (es decir, a la masa fundida) lo más tarde posible (capacidad de transformación homogénea, gracias a que el grado de reticulación es todavía bajo; ver más arriba), pero tan pronto como sea necesario, de modo que tenga lugar una buena homogeneización con la masa del polímero.

15 El sistema de reticulante-acelerante se elige de tal manera que la reacción de reticulación progrese a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la masa de poliacrilato, en especial a temperatura ambiente. La posibilidad de reticulación a temperatura ambiente proporciona la ventaja de que no tiene que aportarse ninguna energía adicional y, por consiguiente, puede anotarse un ahorro en los costes.

20 El término "reticulación a temperatura ambiente" se refiere en especial a la reticulación a las temperaturas habituales de almacenado de las cintas adhesivas, de materiales viscoelásticos no pegajosos o similares y por lo tanto no debería limitarse a 20°C. Obviamente es también ventajoso según la invención que la temperatura de almacenaje por factores atmosféricos o por variaciones de temperatura debidas a otros factores no se aleje de 20°C, o que la temperatura ambiente debido a las peculiaridades locales no difiera de 20°C, y la reticulación siga progresando, en especial sin aporte energético adicional.

25 Como compuestos que contienen grupos epóxido u oxetano se emplean en especial epóxidos u oxetanos multifuncionales, es decir, aquellos que tienen por lo menos dos unidades epóxido u oxetano por molécula (es decir, que son por lo menos bifuncionales). Pueden ser compuestos aromáticos o también alifáticos.

Los epóxidos multifuncionales especialmente indicados son los oligómeros de la epíciclorhidrina, los alcoholes polivalentes epoxidados [en especial los etilen-, propilen- y butilenglicoles, poliglicoles, tiodiglicoles, glicerina, pentaeritrita, sorbita, alcohol polivinílico, alcohol polialílico y similares], fenoles polivalentes epoxidados [en especial la resorcina, hidroquinona, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorfenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, bis-(4-hidroxi-fenil)-difenilmetano, bis(4-hidroxifenil)-4'-metilfenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,2,2-tricloroetano, bis-(4-hidroxi-fenil)-(4-clorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona] y sus éteres de hidroxietilo, cicloalquenos epoxidados [en especial el adipato de di-3,4-epoxiciclohexil-metilo, el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 1,2,5,6-diepoxiciclooctano], los productos de condensación de fenol-formaldehído, por ejemplo los fenolalcoholes, resinas de fenolaldehído y similares, los epóxidos que llevan átomos de S y N (por ejemplo la N,N-diglicidilaniolina, N,N'-dimetildiglicidil-4,4-diaminodifenilmetano) y los epóxidos, que se obtienen por los procedimientos habituales a partir de ácidos carboxílicos poliinsaturados o a partir de ésteres de ácidos carboxílicos monoinsaturados con alcoholes insaturados; los ésteres de glicidilo, los ésteres de poliglicidilo, que se obtienen por polimerización o polimerización mixta de ésteres de glicidilo de ácidos insaturados o a partir de otros compuestos ácidos (ácido cianúrico, sulfuro de diglicidilo, trimetilenotrisulfona cíclica o sus derivados y otros). Los éteres muy apropiados son por ejemplo el 1,4-butanodioldiglicidiléter, poliglicerina-3-glicidiléter, ciclohexano-dimetanoldiglicidiléter, glicerinatriglicidiléter, neo-pentilglicoldiglicidiléter, pentaeritratetraglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropanotriglicidiléter, bisfenol-A-diglicidiléter y bisfenol-F-diglicidiléter.

55 Son oxetanos multifuncionales o reticulantes especialmente indicados, que combinan un grupo funcional epóxido y un grupo funcional oxetano, son el bis[1-etil(3-oxetanyl)]metiléter, 2,4:3,5-dianhidrido-1,6-di-O-benzoil-manita y 1,4-bis[2,2dimetil-(1,3)dioxolan-4-il]-3,3-dimetil-2,5-dioxa-biciclo[2.1.0]pentano.

60 Como acelerantes se emplean con preferencia especial los dímeros (dicianodiamidas) y los trímeros (melamina) de la cianamida y sus derivados (1,3,5-triazina, amelina, amelida, ácido cianúrico, ácido isocianúrico y las guanaminas así como otros compuestos que los expertos conocen perfectamente, basados en estas sustancias), con preferencia muy especial aquellos compuestos que reaccionan con los componentes de los poliacrilatos, pero con reacciones que transcurren más lentamente que la activación de los éteres cíclicos, p.ej. epóxidos y oxetanos.

65 La composición a reticular según la invención contiene por lo menos un poliacrilato. Dicho poliacrilato es un polímero, que puede obtener por polimerización de radicales de monómeros acrílicos, entendiendo por tales también los monómeros metacrílicos y eventualmente otros monómeros copolimerizables.

El poliacrilato es con preferencia un poliacrilato reticulable con grupos epóxido u oxetano. Por consiguiente, como monómeros o comonómeros se emplean con preferencia los monómeros funcionales que son reactivos con grupos epóxido u oxetano, empleando en especial los monómeros que tienen grupos ácidos (en especial grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico) y/o que tienen grupos hidroxilo y/o grupos anhídrido de ácido y/o grupos epóxido y/o grupos amina; son preferidos los monómeros que contienen grupos ácido carboxílico. Es especialmente ventajoso que el poliacrilato tenga un ácido acrílico y/o un ácido metacrílico polimerizados. Otros monómeros, que pueden utilizarse como comonómeros del poliacrilato son p.ej. los ésteres del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con un total de hasta 30 átomos de C, los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que tienen hasta 20 átomos de C, los compuestos vinil-aromáticos que tienen hasta 20 átomos de C, los nitrilos etilénicamente insaturados, los halogenuros de vinilo, los éteres vinílicos de alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de C, los hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces y las mezclas de estos monómeros.

Para el procedimiento de la invención se utiliza con preferencia un poliacrilato, basado en la siguiente mezcla de eductos (compuestos de partida), que contiene en especial monómeros plastificantes, también monómeros con grupos funcionales, capaces de reaccionar con grupos epoxi u oxetano, en especial de tener con ellos reacciones de adición y/o sustitución, así como otros comonómeros opcionales que pueden insertarse por polimerización, en especial monómeros reticulantes (endurecedores). Se puede incidir en la naturaleza del poliacrilato a obtener (masa adhesiva; masa termosellable; material viscoelástico no pegajoso y similares) en especial variando la temperatura de la transición vítrea del polímero mediante diversas porciones ponderales de los distintos monómeros.

Para sistemas exclusivamente cristalinos existe en el punto de fusión T_s un equilibrio térmico entre cristal y líquido. En cambio, los sistemas amorfos o semicristalinos se caracterizan por la conversión de la fase amorfa o semicristalina más o menos dura en una fase más blanda (entre gomosa y viscosa). En el punto de transición vítrea se produce en especial en los sistemas de polímeros una "descongelación" (o bien una congelación en el momento de enfriar) del movimiento de las moléculas de Brown de los segmentos de cadena de longitud más considerable.

La transición del punto de fusión T_s (también llamado "temperatura de fusión"; que es un punto definido propiamente solo en el caso de los sistemas exclusivamente cristalinos; "cristales de polímero") al punto de transición vítrea T_G (también llamado "temperatura de transición vítrea", "temperatura vítrea") puede considerarse, pues, fluida, en función del grado parcial de cristalinidad que tenga la muestra analizada.

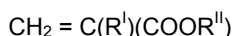
En el contexto de este documento, en el sentido de las descripciones previas, con la indicación del punto de transición vítrea se incluye también el punto de fusión, es decir, como punto de transición vítrea (o el sinónimo que es la temperatura de transición vítrea) se entiende también el punto de fusión de los correspondientes sistemas en trance de fusión. Los datos de las temperaturas de transición vítrea se refieren a la determinación realizada por un análisis dinámico-mecánico (DMA) de frecuencias bajas. Para obtener polímeros, por ejemplo masas adhesivas o masas termosellables, que tengan las temperaturas de transición vítrea deseadas se elegirá con ventaja la composición ponderal de la mezcla de monómeros de tal manera que con arreglo a la ecuación (G1) de modo similar a la ecuación de Fox (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123, 1956) se obtenga el valor deseado de la T_G del polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

En ella, n significa el número consecutivo de los monómeros empleados, w_n es la porción ponderal del monómero n correspondientes (% en peso) y $T_{G,n}$ indica la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero obtenido a partir de los correspondientes monómeros n , expresada en grados K.

Se emplea con preferencia un poliacrilato, que puede basarse en la siguiente composición de monómeros:

a) acrilatos y/o metacrilatos de la fórmula siguiente



en la que $R^I = H$ o CH_3 y R^{II} es un resto alquilo de 4 a 14 átomos de C,

b) monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos funcionales del tipo ya definido, que sean reactivos con los grupos epóxido u oxetano,

c) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, que puedan copolimerizarse con el componente (a).

Para la aplicación del poliacrilato como material adhesivo, las porciones de los componentes correspondientes (a), (b) y (c) se elegirán de tal manera que el producto de la polimerización tenga en especial una temperatura vítrea de $\leq 15^\circ C$ (DMA, a frecuencias bajas).

Es muy ventajoso con vistas a la fabricación de masas adhesivas elegir los monómeros del componente (a) con una porción del 45 al 99 % en peso, los monómeros del componente (b) con una porción del 1 al 15 % en peso y los monómeros del componente (c) con una porción del 0 al 40 % en peso (los porcentajes se refieren a la mezcla de monómeros para obtener el "polímero base", es decir, no se incluyen los eventuales aditivos que pueden formar parte del polímero acabado, por ejemplo resinas, etc.).

Para la aplicación de un adhesivo hotmelt, es decir, de un material que no es adhesivo por contacto hasta que no se somete al calor, las porciones de los componentes (a), (b) y (c) en cuestión se eligen en especial de manera que el copolímero tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) entre 15°C y 100°C, con preferencia entre 30°C y 80°C, con preferencia especial entre 40°C y 60°C. Las porciones de los componentes (a), (b) y (c) deberán elegirse en consecuencia.

Un material viscoelástico que, por ejemplo, se recubre normalmente por ambas caras con capas adhesivas, tiene en especial una temperatura de transición vítrea (T_g) entre -50°C y +100°C, con preferencia entre -20°C y +60°C, con preferencia especial entre 0°C y 40°C. Las porciones de los componentes (a), (b) y (c) deberán elegirse en consecuencia.

Los monómeros del componente (a) son en especial monómeros plastificantes y/o no polares. Para monómeros (a) se eligen con preferencia los monómeros acrílicos, que contienen acrilatos y metacrilatos con grupos alquilo, formados por 4-14 átomos de C, con preferencia por 4-9 átomos de C. Los ejemplos de tales monómeros son el acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo y sus isómeros ramificados, p.ej. el acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son en especial monómeros olefínicos insaturados (b) con grupos funcionales, en especial con grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epoxi.

Para el componente (b) se utilizan con preferencia los monómeros que tienen grupos funcionales elegidos entre los que se enumeran a continuación: grupos hidroxilo, carboxi, ácido sulfónico o ácido fosfónico, anhídridos de ácido, epóxidos, aminas. Los ejemplos especialmente preferidos de monómeros del componente (b) son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido metilacrilico, ácido β -acrilolioxipropiónico, ácido tricloroacrilico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, ácido itascónico, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

En principio pueden utilizarse en el sentido del componente (c) todos los compuestos que tienen grupos funcionales vinilo, que pueden copolimerizarse con el componente (a) y/o con el componente (b) y pueden servir también para ajustar las propiedades de la masa adhesiva resultante.

Los monómeros que pueden mencionarse a título ilustrativo para el componente (c) son:

el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de tert-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetilamiladamantilo, metacrilato de 4-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxi-acrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicolmonometilo, metacrilato de metoxipolietilenglicol 350, metacrilato de metoxipolietilenglicol 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoretilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluor-isopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluorpropilo, metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorbutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorotilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)-acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida, también las amidas sustituidas por dialquilo sobre N, por ejemplo la N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-bencil-acrilamidas, N-isopropilacrilamida, N-tert-butilacrilamida, N-tert-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilol-metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, viniléteres, por ejemplo el vinilmetiléter, etilviniléter, vinilisobutiléter, los ésteres de vinilo, por ejemplo el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, los halogenuros de vinilo, el cloruro de vinilideno, los halogenuros de vinilideno, la vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinil-ftalimida, N-vinil-lactama, N-vinilpirrolidona, el estireno, α - y p-

metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno; los macromonómeros como el metacrilato de 2-poliestirenoetilo (peso molecular PM de 4000 a 13000 g/mol), metacrilato de poli(metil-metacrilato)-etilo (PM de 2000 a 8000 g/mol).

Los monómeros del componente (c) pueden elegirse también con ventaja de modo que contengan grupos funcionales que favorezcan la posterior reticulación químico-radiológica (por ejemplo por rayos electrónicos, UV). Los fotoiniciadores copolimerizables apropiados son p.ej. los monómeros de derivados de benzofenona con grupos funcionales benzoína-acrilato y acrilato, que favorecen la reticulación con haces de electrones, p.ej. el acrilato de tetrahidrofurfurilo, la N-tert-butilacrilamida, el acrilato de alilo, aunque esta enumeración no pretende ser exhaustiva.

Obtención de los polímeros

La obtención de los poliacrilatos puede realizarse por procedimientos que resultan familiares para los expertos, de modo especialmente ventajoso por polimerizaciones convencionales por radicales o por polimerizaciones controladas por radicales. Los poliacrilatos pueden obtenerse por copolimerización de los componentes monómeros empleando los iniciadores de polimerización habituales y eventualmente reguladores, realizándose la polimerización a las temperaturas habituales en masa, en emulsión, p.ej. en agua o en hidrocarburos líquidos, o en solución.

Los poliacrilatos se obtienen con preferencia por polimerización de los monómeros en disolventes, en especial en disolventes que tengan un intervalo de ebullición de 50 a 150°C, con preferencia de 60 a 120°C, empleando las cantidades habituales de iniciadores de polimerización, que en general se situará entre el 0,01 y el 5 % en peso, en especial entre el 0,1 y el 2 (porcentajes referidos al peso total de los monómeros).

En principio son apropiados todos los iniciadores habituales, ya conocidos normalmente para los acrilatos. Son ejemplos de fuentes de radicales los peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, p.ej. el peróxido de dibenzóilo, el hidroperóxido de cumeno, el peróxido de ciclohexanona, el peróxido de di-tert-butilo, el peróxido de diclohexil-sulfonilacetilo, el percarbonato de diisopropilo, el peroxoato de tert-butilo, el benzopinacol. En un procedimiento muy preferido se emplea como iniciador de radicales el 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67 de la empresa DUPONT) o el 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azobisisobutironitrilo; AIBN; Vazo® 64 de la empresa DUPONT).

Como disolventes se toman en consideración los alcoholes, por ejemplo el metanol, etanol, n- e isopropanol, n- e isobutanol, con preferencia el isopropanol y/o el isobutanol; también los hidrocarburos, por ejemplo el tolueno y en especial las bencinas de un intervalo de fusión a 60 a 120°C. Pueden utilizarse en especial las cetonas, con preferencia la acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona y los ésteres, por ejemplo el acetato de etilo, así como mezclas de disolventes del tipo mencionado, siendo preferidas las mezclas que contienen isopropanol, en especial en cantidades comprendidas entre el 2 y el 15 % en peso, con preferencia entre el 3 y el 10 % en peso, porcentajes referidos a la mezcla de disolventes empleada.

Los pesos moleculares ponderales medios M_w de los poliacrilatos se sitúan con preferencia en un intervalo de 20.000 a 2.000.000 g/mol; con gran preferencia en un intervalo de 100.000 a 1.000.000 g/mol, con preferencia especial en un intervalo de 150.000 bis 500.000 g/mol [los datos del peso molecular ponderal medio M_w y de la polidispersidad PD de este documento se refieren a la determinación mediante cromatografía de infiltración a través de gel (ver método de medición A3; sección experimental)]. Para ello puede ser ventajoso realizar la polimerización en presencia de reguladores de polimerización apropiados, por ejemplo tioles, compuestos halogenados y/o alcoholes, con el fin de ajustar el peso molecular medio al valor deseado. El poliacrilato tiene con preferencia un valor K de 30 a 90, con preferencia especial de 40 a 70, medido en tolueno (solución al 1 %, 21°C). Según FIKENTSCHER, el valor K es un índice del peso molecular y de la viscosidad del polímero.

Para el procedimiento de la invención son especialmente indicados los poliacrilatos, que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares (polidispersidad PD < 4). A pesar de su peso molecular relativamente bajo, estas masas tienen después de la reticulación una resistencia al cizallamiento especialmente buena. Además, el peso molecular relativamente bajo permite un procesamiento más fácil de la masa fundida, porque la viscosidad de flujo es menor que la de un poliacrilato de distribución más ancha, conservando en gran medida las demás propiedades de aplicación. Los poliacrilatos de distribución estrecha pueden obtenerse con ventaja por polimerización aniónica o por métodos de polimerización controlados por radicales, siendo especialmente indicados estos últimos. Los ejemplos de tales poliacrilatos, que pueden obtenerse por el procedimiento RAFT, se han descrito en las patentes US 6,765,078 B2 y US 6,720,399 B2. Los poliacrilatos en cuestión pueden obtenerse también a través de los N-óxidos, por ejemplo los descritos en el documento EP 1 311 555 B1. Puede aplicarse también de modo ventajoso la polimerización por radicales con transferencia atómica (ATRP) para la obtención de poliacrilatos de distribución estrecha, empleándose como iniciadores con preferencia los halogenuros secundarios o terciarios, monofuncionales o difuncionales, y para la abstracción del o de los halogenuros se emplean complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (véase por ejemplo EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las diferentes posibilidades del procedimiento ATRP se han descrito también en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

A los poliacrilatos que pueden obtenerse por el procedimiento de la invención se les puede añadir antes de la reticulación térmica por lo menos una resina adhesiva. Como resinas adhesivas adicionales pueden utilizarse las resinas adhesivas ya conocidas y descritas en la bibliografía técnica. Cabe mencionar en especial todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos basadas en monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas de hidrocarburos con grupos funcionales y resinas naturales. Pueden utilizarse con preferencia las resinas de pineno, indeno y de colofonia, también sus derivados esterificados desproporcionados, hidrogenados y polimerizados, y sus sales, las resinas terpénicas y las resinas de terpeno-fenol, así como las resinas de hidrocarburos C5, C9 y otras. Pueden utilizarse también con ventaja combinaciones de estas y de otras resinas con el fin de ajustar las propiedades de la masa adhesiva resultante a los valores deseados. Pueden utilizarse con preferencia especial todas las resinas en cuestión que sean compatibles (solubles) con el poliacrilato. En un procedimiento especialmente preferido se añaden resinas de terpeno-fenol y/o de ésteres de colofonia.

Opcionalmente pueden dosificarse también a la masa fundida de poliacrilato de modo destacado las cargas de relleno pulverulentas o granuladas, los colorantes y los pigmentos, en especial las que tienen carácter abrasivo y reforzante, p.ej. cretas (CaCO_3), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y negro de humo, incluso en cantidades elevadas, es decir, del 1 al 50 % en peso, porcentajes referidos al peso total de la composición, que se incorporan formando una mezcla homogénea y se aplican como recubrimiento empleando una máquina de 2 cilindros. Los procedimientos convencionales suelen fracasar en esta aplicación, porque la composición resultante tiene una viscosidad muy elevada.

Como cargas de relleno pueden utilizarse con gran preferencia diversas formas de creta, con preferencia especial las cretas de tipo Mikrosöhl. En caso de emplear las cantidades preferidas, que no superan el 30 % en peso, las propiedades adhesivas técnicas (resistencia al cizallamiento a t.amb., fuerza adhesiva inmediata sobre acero y sobre PE) prácticamente no varían por la adición de la carga de relleno.

Pueden añadirse también cargas de relleno difícilmente inflamables (ignífugantes), por ejemplo polifosfato amónico, también cargas de relleno eléctricamente conductoras (por ejemplo negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferillas recubiertas con plata), también materiales de buena conductividad térmica (por ejemplo nitruro de boro, óxido de aluminio, carburo de silicio), también aditivos ferromagnéticos (por ejemplo óxidos de hierro (III)), también aditivos voluminadores, en especial para la fabricación de capas espumadas (por ejemplo hinchantes, esferillas macizas de vidrio, esferillas huecas de vidrio, microesferillas de otros materiales, microglobos expandibles, ácido silícico, silicatos, materias primas orgánicas renovables, por ejemplo madera triturada, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras), también colorantes inorgánicos y/u orgánicos (en forma de pastas, composiciones o pigmentos), antioxidantes, filtros solares, agentes de protección al ozono, auxiliares de formulación y/o hinchantes, antes o después de concentrar el poliacrilato, o incorporarse a la composición. Como antioxidantes pueden utilizarse con preferencia tanto los antioxidantes primarios, p.ej. el 4-metoxifenol, como también los secundarios, p.ej. el Irgafos® TNPP de la empresa CIBA GEIGY, incluso en forma de combinación entre ellos. En este punto se remite también a otros tipos de Irganox® de la empresa CIBA GEIGY u Hostano® de la empresa CLARIANT. Otros productos especialmente indicados contra la oxidación (envejecimiento) son la fenotiazina (capturadora de radicales C-) y los éteres de metilo de la hidroquinona, tanto en presencia de oxígeno como contra el oxígeno propiamente dicho.

Opcionalmente pueden añadirse también los plastificantes habituales, en especial en cantidades de hasta el 5 % en peso. Como plastificantes pueden añadirse por ejemplo los poliacrilatos de pesos moleculares bajos, los ftalatos, los plastificantes solubles en agua, las resinas plastificantes, los fosfatos, los polifosfatos y/o los citratos.

También con carácter opcional se puede mezclar el hotmelt de acrilato térmicamente reticulable con otros polímeros. Entre ellos son apropiados los polímeros basados en el caucho natural, el caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico, éteres de polivinilo. Para ello es conveniente añadir estos polímeros en forma granulada o en forma de algún modo triturada al hotmelt de acrilato antes de la adición del reticulante térmico. La preparación de la mezcla del polímero se realiza en una extrusora, con preferencia en una extrusora de varios husillos o en una extrusora de cilindros planetarios. Para estabilizar el hotmelt de acrilato reticulado térmicamente, en especial también de la mezcla de polímeros formada por el hotmelt de acrilato reticulado térmicamente y otros polímeros, puede ser conveniente irradiar el material moldeado con pequeñas dosis de radiación electrónica. Opcionalmente pueden añadirse al poliacrilato para este fin promotores de reticulación, por ejemplo acrilato di-, tri- o multifuncional, poliésteres y/o uretanoacrilato.

Otros modos de ejecución del procedimiento

La concentración del polímero puede realizarse en ausencia de sustancias reticulantes y acelerantes. Pero también es posible añadir estos grupos de compuestos al polímero ya antes de la concentración, de modo que dicha concentración tenga lugar en presencia de esta o estas sustancias.

Los polímeros se introducen después en la mezcladora (compounder). En las formas especiales de ejecución del procedimiento de la invención, la concentración y el mezclado de la composición pueden tener lugar en el mismo

reactor.

Como mezclador de la composición puede utilizarse una extrusora. Los polímeros están dentro de la mezcladora en forma de masa fundida, ya sea porque se introducen en ella en estado fundido, ya sea porque se calienta después de introducirse en ella. En la mezcladora se mantienen los polímeros en forma de masa fundida por calentamiento. Mientras no haya reticulante (epóxidos u oxetanos) ni acelerante dentro del polímero, la temperatura posible de la masa fundida está limitada por la temperatura de descomposición del polímero. La temperatura de proceso dentro de la mezcladora se sitúa normalmente entre 80 y 150°C, en especial entre 100 y 120°C.

- 10 Las sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano se añaden al polímero con preferencia antes o durante la adición del acelerante.

Las sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano pueden añadirse a los monómeros antes o durante la fase de polimerización, suponiendo que estos sean suficientemente estables. Las sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano se añaden con ventaja al polímero antes de la introducción de este en la mezcladora o durante la introducción en la mezcladora, es decir, se introducen en la mezcladora junto con los polímeros.

En un procedimiento muy ventajoso se añaden las sustancias acelerantes a los polímeros poco antes del procesado de los polímeros, en especial antes de aplicarlos en forma de recubrimiento o de cualquier otro tipo de moldeo. El período de tiempo para la adición antes del recubrimiento dependerá en especial del "pot-life" disponible, es decir, del tiempo disponible para la transformación que tenga la masa fundida, sin que se alteren negativamente las propiedades del producto resultante. Con el procedimiento de la invención pueden conseguirse tiempos abiertos (pot-life) comprendidos entre unos minutos y varias decenas de minutos (según sean los parámetros elegidos para el ensayo), de modo que el acelerante debería añadirse dentro de este período de tiempo antes de la aplicación como recubrimiento. El acelerante se añade con ventaja lo más tarde posible al hotmelt, pero tan pronto como sea necesario, de modo puede conseguirse todavía una buena homogeneización con la masa del polímero.

Han demostrado ser muy ventajosos para ello los períodos de tiempo comprendidos entre 2 y 10 minutos, en especial más de 5 minutos, cuando la temperatura de proceso se sitúa entre 110 y 120°C.

Los reticulantes (epóxidos u oxetanos) y los acelerantes pueden añadirse, ambos, poco antes del proceso posterior del polímero, es decir, con ventaja en la fase que se ha descrito previamente para el acelerante. Para ello es ventajoso introducir el sistema de reticulante-acelerante en un mismo punto y en un mismo momento en el proceso, también en el caso de que se emplee una mezcla de acelerante con el epóxido u oxetano.

En principio es también posible intercambiar los puntos temporales y los lugares de adición del reticulante y del acelerante con respecto a los que se han indicado previamente, de modo que el acelerante puede añadirse antes que las sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano.

En el proceso de mezclado, la temperatura del polímero en el momento de la adición del reticulante y/o acelerante se situará entre 50 y 150°C, con preferencia entre 70 y 130°C, con preferencia especial entre 80 y 120°C.

Fundamentalmente ha demostrado ser muy ventajosa la adición del reticulante, es decir, la sustancia que contiene grupos epóxido u oxetano, en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, porcentajes referidos al polímero sin aditivos.

Es ventajosa la adición del acelerante en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, porcentajes referidos al polímero sin aditivos.

Es especialmente ventajosa la elección de la porción del reticulante, si se traduce en la porción elástica dentro del poliacrilato reticulado de por lo menos el 20 %. La porción elástica se sitúa por lo menos en el 40 %, con mayor preferencia por lo menos en el 60 % (las mediciones se realizan en cada caso por el método H3; véase la sección experimental).

En principio, el número de grupos funcionales, por lo tanto en especial el número de grupos ácido carboxílico, podrá elegirse de manera que estén presentes en exceso con respecto a los grupos epóxido u oxetano de modo que el polímero tenga, pues, un número suficiente de grupos funcionales, es decir, de puntos potenciales de reticulación, para conseguir el grado de reticulación deseado.

Para la eficacia del sistema de reticulante-acelerante de la invención, en especial en lo tocante al procedimiento de la invención incluidas sus variantes de ejecución, es especialmente ventajoso ajustar entre sí las cantidades de acelerante y reticulante (sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano) y eventualmente con la cantidad de grupos funcionales reactivos del poliacrilato con vistas a la reacción de reticulación y optimizarlos para lograr el resultado apetecido de reticulación (véase al respecto las descripciones relativas a las correspondientes interrelaciones y a las posibilidades de regulación del procedimiento).

Para indicar las relaciones recíprocas de los componentes del sistema de reticulante-acelerante puede recurrirse en

especial a la relación del número de grupos epóxido u oxetano dentro del reticulante con el número de grupos funcionales reactivos existentes en el polímero. En principio, esta relación puede elegirse libremente, de modo que exista un exceso de grupos funcionales, igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos epóxido u oxetano.

- 5 Esta relación se elige con ventaja de modo que los grupos epóxido u oxetano estén en exceso (hasta llegar como máximo a la igualdad numérica); de modo especialmente preferido, la relación entre el número total de grupos epóxido u oxetano del reticulante y el número de grupos funcionales del polímero se situará entre 0,1:1 y 1:1.

- 10 Otro índice es la relación del número de grupos acelerantes activos dentro del acelerante y el número de grupos epóxido u oxetano del reticulante. Como grupos acelerantes activos se cuentan en especial los grupos amino secundarios y/o terciarios de los dímeros o trímeros de la cianamida o de sus derivados. También esta relación puede elegirse libremente en principio, de modo que haya un exceso de grupos acelerantes activos, una igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos éter cíclico.

- 15 Es especialmente ventajoso que la relación del número de grupos acelerantes activos del acelerante y el número de grupos epóxido u oxetano del reticulante se sitúe entre 0,2:1 y 4:1.

- 20 Después del mezclado de la composición de la masa tiene lugar el procesado posterior del polímeros, en especial su aplicación en forma de recubrimiento sobre un soporte permanente o provisional (el soporte permanente permanece unido durante la aplicación de la capa de masa adhesiva, mientras que el soporte provisional se arranca de nuevo durante el posterior procesado, por ejemplo durante la formulación de la cinta adhesiva o durante la aplicación de la capa de masa adhesiva).

- 25 La aplicación del recubrimiento de las masas autoadhesivas puede realizarse con boquillas de recubrimiento de hotmelt, que los expertos ya conocen, o con preferencia con máquinas de rodillos, también llamadas calandras. Las calandras de recubrimiento pueden estar formadas con ventaja por dos, tres, cuatro más rodillos.

- 30 Con preferencia por lo menos uno de los rodillos está dotado de una superficie antiadhesivas, con preferencia todos los rodillos, que entran en contacto con el poliácrlato. En un procedimiento ventajoso, todos los rodillos de la calandra estarán dotados de un forro antiadhesivo. Como superficie antiadhesiva de los rodillos se utiliza con preferencia especial un material mixto, formado por acero-cerámica-silicona. Estas superficies son resistentes a las cargas térmicas y mecánicas.

- 35 De modo sorprendente, para los expertos ha demostrado ser especialmente ventajoso el uso de superficies de los rodillos estén estructuradas, en especial de modo que dichas superficies no tengan un contacto total con la capa de polímero a procesar, sino que la superficie de contacto sea menor que la superficie total del rodillo liso. Son especialmente ventajosos los rodillos estructurados, por ejemplo los rodillos de retícula metálica (por ejemplo los rodillos de retícula de acero).

- 40 El recubrimiento puede realizarse con ventaja especial con arreglo a los procedimientos descritos en el documento WO 2006/027387 A1 de la página 12, renglón 5 a la página 20, renglón 13, a saber, en especial descritos en los apartados "Variante A" (página 12), "Variante B" (página 13), "Variante C" (página 15), "Procedimiento D" (página 17), "Variante E" (página 19) y en las figuras de 1 a 6. Los anteriores párrafos del documento WO 2006/027387 A1 se incorporan, pues, explícitamente al presente documento como referencias.

- 45 Se logran resultados especialmente buenos en el caso de las calandras de dos y tres rodillos (véase en especial la variante B, figura 3, la variante C, figura, y la variante D, figura 4, del documento WO 2006/027387 A1) utilizando rodillos equipados con forros antiadhesivos o rodillos de superficie modificada, cabe mencionar en este caso con ventaja especial los rodillos de retícula metálica. Estos rodillos de retícula metálica, con preferencia los rodillos de retícula de acero, tienen una estructura superficie geoméricamente interrumpida de modo regular. Lo dicho se aplica con ventaja especial al rodillo de transferencia (ÜW). Estas superficies contribuyen de modo especialmente ventajoso al éxito del proceso de recubrimiento, ya que las superficies antiadhesivas o estructuradas permiten la transferencia de la masa de poliácrlato incluso a superficie de soporte dotadas de forro antiadhesivo. Para los rodillos de la calandra pueden utilizarse diferentes tipos de recubrimiento superficial antiadhesivo. Cabe mencionar como especialmente indicados por ejemplo los materiales compuestos de metal-cerámica-silicona ya mencionados previamente, que son productos comerciales PALLAS SK-B-012/5 de la empresa PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania o el AST 9984-B de la empresa ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania.

- 60 En especial los rodillos de transferencia (ÜW) pueden estar configurados como rodillos de retícula de acero (véase la variante B, figura 3, la variante C, figura 4 y la variante D, figura 4, del documento WO 2006/027387 A1). Como rodillos de transferencia (ÜW) se emplean con preferencia especial por ejemplo los rodillos de retícula de acero que llevan la denominación 140 L/cm y tienen una anchura de filete de 10 µm, p.ej. los de la empresa Saueressig, Alemania.

- 65 Cuando se aplica el recubrimiento, en especial cuando se emplean calandras de varios rodillos, pueden lograrse velocidades de hasta 300 m/min.

En la figura 1 del presente documento se presenta a título ilustrativo, sin pretender limitarse a ello, un proceso de mezclado de composición y de aplicación de recubrimiento en continuo. Se introducen los polímeros en la mezcladora (1.3) por un primer punto de dosificación (1.1), la mezcladora es en este caso por ejemplo una extrusora. La introducción se realiza con el polímero ya fundido, o bien el polímero se calienta dentro de la mezcladora hasta que se funde. En el primer punto de introducción se dosifican con ventaja a la mezcladora los compuestos que contienen grupos epóxido u oxetano junto con el polímero.

Poco antes de aplicar el recubrimiento se añade el acelerante por un segundo punto de adición (1.2). Esto tiene la ventaja de que el acelerante se añade a los polímeros que contienen grupos epóxido u oxetano poco antes de la aplicación como recubrimiento y el tiempo de reacción dentro de la masa fundida es corto.

La reacción puede realizarse también en modo discontinuo. En las mezcladoras correspondientes, por ejemplo reactores, puede tener lugar la adición de los polímeros, reticulante y acelerante de modo temporalmente sucesivo y no de modo localmente desplazado, como se representa en la figura 1.

Inmediatamente después del recubrimiento, con preferencia mediante rodillos o con una boquilla de extrusión, el polímero se halla reticulado de modo solamente incipiente, pero no suficiente. La reacción de reticulación transcurre con ventaja sobre el soporte.

Después del recubrimiento se enfría de modo relativamente rápido la masa del polímero, a saber, a la temperatura de almacenado, por lo general a temperatura ambiente. El sistema de reticulante-acelerante de la invención es apropiado para dejar progresar la reacción de reticulación sin necesidad de aportar más energía térmica (sin aportar calor).

La reacción de reticulación entre los grupos funcionales del poliacrilato y los epóxidos u oxetanos mediante el sistema de reticulante-acelerante de la invención se realiza por completo sin aportación de calor en condiciones normales (temperatura ambiente). Por lo general después de un período de tiempo de 5 a 14 días, la reticulación ha progresado tanto, que ya se dispone de un producto que funciona (en especial una cinta adhesiva o una capa adhesiva basada en poliacrilato que funciona). El estado final y por tanto la cohesión definitiva del polímero se logra, en función del polímero y del sistema de reticulante-acelerante elegidos, después de un almacenado en especial de 14 a 100 días, de modo ventajoso después de un período de almacenado de 14 a 50 días a temperatura ambiente, si la temperatura de almacenado es superior, entonces este período será más corto.

Gracias a la reticulación aumenta la cohesión del polímero y por tanto su resistencia al cizallamiento. Las reticulaciones son muy estables. Esto permite fabricar productos muy resistentes a la oxidación y a la intemperie, como son las cintas adhesivas, los materiales soporte viscoelásticos o las piezas moldeadas.

Las propiedades físicas del producto final, en especial la viscosidad, fuerza adhesiva y pegajosidad al tacto, pueden modificarse con el grado de reticulación de modo que, eligiendo oportunamente las condiciones de reacción se puede optimizar el producto final. Diversos factores determinan el intervalo de realización de este proceso. Los parámetros principales son las cantidades (concentraciones y proporciones recíprocas) y la naturaleza química del reticulante y acelerante, la temperatura del proceso y de aplicación del recubrimiento, el período de permanencia (residencia) en la mezcladora de la composición (en especial en la extrusora) y en la máquina con la que se aplica el recubrimiento, la porción de grupos funcionales (en especial grupos ácido y/o grupos hidroxilo) del polímero y el peso molecular medio del poliacrilato.

A continuación se describen algunos términos de la fabricación de la masa autoadhesiva reticulada de la invención, que caracterizan con mayor detalle el procedimiento de su fabricación, pero que no se pretende que sean restrictivos para el concepto de la invención.

El procedimiento de la invención proporciona de modo excelente, no esperado, la ventaja de que permite disponer de un proceso de reticulación estable de poliacrilatos, a saber, que permite una excelente capacidad de regulación en lo que respecta al cuadro de reticulación gracias a la práctica desvinculación entre el grado de reticulación y la reactividad (cinética de la reacción). La cantidad de reticulante añadida (cantidad de epóxido o de oxetano) influye en gran manera en el grado de reticulación del producto, mientras que el acelerante regular en gran manera la reactividad.

Se ha podido constatar que gracias a la cantidad de las sustancias añadidas, que contienen grupos epóxido u oxetano, se puede preelegir el grado de reticulación, a saber de modo prácticamente independiente de los parámetros de proceso elegidos por separado, como son la temperatura y la cantidad de acelerante añadido.

Tal como se constata para la influencia de la concentración de grupos epóxido o para la concentración de grupos oxetano, el valor final del grado de reticulación aumenta a medida que aumenta la concentración de grupos epóxido, mientras que la cinética de la reacción permanece prácticamente invariable.

Se ha constatado además que la cantidad añadida de acelerante tiene una influencia directa en la velocidad de reticulación, es decir, también en el momento en el que se alcanza el grado definitivo de reticulación final, pero sin influir en absoluto en él. De este modo se puede elegir la reactividad de la reacción de reticulación de modo que la reticulación incluso durante el almacenado del producto acabado en las condiciones habituales (temperatura ambiente) conduzca en pocas semanas al grado de reticulación deseado, en especial sin que tenga que añadirse energía térmica (activa) y sin necesidad de dar un tratamiento ulterior al producto.

Para determinar la función a temperatura constante entre el tiempo de reticulación y la concentración del acelerante se pone de manifiesto que el valor final del grado de reticulación permanece prácticamente constante (en caso de la mínima reacción, este valor todavía no se ha alcanzado); pero en caso de concentraciones elevadas de acelerante, este valor se alcanza con mayor rapidez que cuando las concentraciones son bajas.

Además de los parámetros mencionados previamente, la reactividad de la reacción de reticulación puede alterarse también variando la temperatura cuando se desea, en especial en los casos, en los que no tenga importancia la ventaja de la "reticulación intrínseca" durante el almacenado en las condiciones habituales. Cuando permanece constante la concentración del reticulante, el aumento de la temperatura de proceso conduce a una reducción de la viscosidad, esto mejora la capacidad de aplicación de la masa como recubrimiento, pero reduce el tiempo disponible para esta aplicación.

El aumento del tiempo disponible para el procesamiento se consigue reduciendo la concentración de acelerante, disminuyendo el peso molecular, reduciendo la concentración de grupos funcionales del polímero, reduciendo la porción de ácido en el polímero, empleando reticulantes menos reactivos (epóxidos u oxetanos) o empleando un sistema de reticulante-acelerante menos reactivo y reduciendo la temperatura del proceso.

Se puede conseguir una mejora de la cohesión de la masa por diversos métodos. Se puede aumentar la concentración de acelerante, con lo cual se reduce el tiempo disponible para el procesamiento. Manteniendo constante la concentración de acelerante se puede aumentar el peso molecular del acrilato, lo cual posiblemente será más efectivo. En el sentido de la invención es ventajoso en cualquier caso aumentar la concentración de reticulante (sustancias que contienen grupos epóxido u oxetano).

En función del perfil de requisitos deseado de la masa o del producto tendrán que adaptarse los parámetros antes mencionados del modo oportuno.

Aplicaciones ventajosas

Los poliacrílatos obtenidos según la invención pueden utilizarse en un amplio abanico de aplicaciones. A continuación se describen a título ilustrativo algunos campos de aplicación especialmente ventajosos.

El poliacrílato obtenido por el procedimiento de la invención se emplea en especial como masa adhesiva, con preferencia como masa adhesiva para una cinta adhesiva, en cuyo caso la masa adhesiva de acrilato está presente en forma de película aplicada sobre una o sobre ambas caras de una lámina soporte. Estos poliacrílatos son especialmente indicados cuando se requiere la aplicación de una cantidad grande en una capa, porque con este proceso de recubrimiento es posible aplicar una cantidad de masa tan elevada como se quiera, con preferencia más de 100 g/m², con preferencia más de 200 g/m², efectivamente y en especial logrando al mismo tiempo una reticulación especialmente homogénea en todo el grosor de la capa. Las aplicaciones favorables, sin pretender se exhaustivas, son por ejemplo las cintas adhesivas técnicas, en especial para el uso en la construcción, p.ej. cintas aislantes, cintas de protección anticorrosiva, cintas adhesivas de aluminio, cintas adhesivas de tipo lámina reforzadas con una tela (duct-tapes), cintas adhesivas especial para la construcción, p.ej. cortavapor (en tejados planos), cintas adhesivas de montaje, cintas de enrollado de cables, láminas autoadhesivas y/o etiquetas de papel.

El poliacrílato fabricado según la invención puede suministrarse también en forma de masa adhesiva para cintas adhesivas sin soporte, también llamadas cintas adhesivas de transferencia. También en este caso es especialmente ventajoso que la aplicación de masa pueda ajustarse a un valor tan elevado como se quiera manteniendo al mismo tiempo una reticulación especialmente homogénea en todo el grosor de la capa. Los pesos por unidad de superficie preferidos están comprendidos entre más de 10 g/m² y 5000 g/m², con preferencia especial entre 100 g/m² y 3000 g/m².

El poliacrílato obtenido según la invención puede estar presente también en forma de masa adhesiva termosellable en cintas adhesivas de transferencia o en cintas adhesivas por una o por ambas caras. También en este caso, el soporte de las cintas adhesivas puede ser un poliacrílato viscoelástico obtenido según la invención.

Una forma ventajosa de ejecución de las cintas adhesivas fabricadas de este modo puede utilizarse con ventaja como cinta adhesiva sobre todo para el caso en que tenga que arrancarse de nuevo por tracción, sin dejar fundamentalmente residuo alguno en el plano de la unión pegada.

El procedimiento de la invención es también particularmente indicado para la fabricación de artículos moldeados

tridimensionales, adhesivo o no adhesivos. Una ventaja especial de este procedimiento consiste en que no existe ninguna limitación para el grosor de la capa del poliacrilato moldeado a reticular, a diferencia de los procesos de reticulación por radiación UV o ESH. Según la elección de la máquina de recubrir o de moldear se podrán fabricar las estructuras geométricas que se quiera, que después podrán seguir reticulándose hasta adquirir en condiciones suaves la resistencia mecánica deseada.

Este procedimiento es especialmente indicado también para fabricación de capas de mucho grosor, en especial capas adhesivas o capas de acrilato viscoelástico, que tengan un grosor superior a 80 µm. Las capas de este tipo son difíciles de fabricar por una técnica de disolventes (formación de burbujas, velocidad muy lenta de recubrimiento, es laborioso doblar una capa fina sobre otra y deja ocultos muchos puntos débiles). Estas capas adhesivas gruesas pueden presentarse por ejemplo sin reforzar en forma de acrilato puro o mezclado con resina o reforzadas con cargas de relleno orgánicas o inorgánicas. Por los procedimientos ya conocidos se pueden fabricar capas espumas de poro abierto o de poro cerrado. Como método de espumación puede realizarse la espumación con gases comprimidos, por ejemplo nitrógeno o CO₂, o la espumación puede lograrse también con hinchantes, por ejemplo hidrazinas o microglobos expandibles. En el caso de utilizar microglobos expandibles, la masa o la capa moldeada puede activarse con ventaja y de modo apropiado con aportación de calor. La espumación puede tener lugar en la extrusora o después de realizado el recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada pasándola entre rodillos o con láminas antiadhesivas. Para fabricar capas similares a la espuma pueden añadirse también esferas huecas de vidrio o bien microglobos de polímeros ya expandidos al adhesivo termofusible de acrilato reticulado térmicamente todavía pegajoso.

Con este procedimiento pueden fabricarse en especial capas gruesas, que pueden utilizarse como capa soporte para cintas adhesivas recubiertas con masa adhesiva por ambas caras, en especial capas con preferencia reforzadas y espumadas, que sirven como capas de soporte para cintas adhesivas de tipo espumado. También en el caso de estas capas es conveniente añadir al poliacrilato esferillas macizas de vidrio, esferillas huecas de vidrio o microglobos expandibles antes de añadirle el sistema de reticulante-acelerante o el reticulante o el acelerante. En el caso de emplear microglobos expandibles se activa la masa o la capa moldeada de modo adecuado con aportación de calor. La espumación puede realizarse en la extrusora o después de aplicar el recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada pasándola entre rodillos o mediante láminas antiadhesivas o por laminar sobre ella una masa adhesiva aplicada por recubrimiento sobre un material antiadhesivo. A la capa viscoelástica de tipo espumado puede pegársele por lo menos por una capa una capa adhesiva. Se le aplica con preferencia por ambas caras una capa de poliacrilato que haya recibido un tratamiento corona previo. Como alternativa pueden añadirse por laminado capas adhesivas tratadas previamente por otros métodos, es decir, capas adhesivas de presión y/o capas activables térmicamente, basadas en otros polímeros que no sean acrilatos, sobre la capa viscoelástica. Los polímeros base apropiados con las masa adhesivas basadas en el caucho natural, los cauchos sintéticos, los copolímeros de bloques de acrilato, los copolímeros de bloques de estireno, el EVA, determinadas poliolefinas, poliuretanos especial, éteres de polivinilo y siliconas. Sin embargo son preferidas las masas que no contienen porciones considerables de componentes susceptibles de migrar, que sean compatibles con el poliacrilato, de modo que puedan penetrar por difusión hacia el interior de la capa de acrilato y, de este modo, alterar sus propiedades.

En lugar de añadir por laminado una capa adhesiva por ambas caras puede emplearse por lo menos por una cara una capa adhesiva termofusible o una capa adhesiva termoactivable. Estas cintas adhesivas asimétricas permiten el pegado de sustratos críticos, con una unión pegada muy resistente. Una cinta adhesiva de este tipo puede utilizarse por ejemplo para sujetar perfiles de goma EPDM en los automóviles.

Una ventaja especial de los poliacrilatos reticulados térmicamente consiste en que estas capas, tanto si se emplean como soporte viscoelástico, masa adhesiva de presión o masa termosellable, manteniendo la misma calidad de la superficie, no presentan ningún perfil de reticulación a través de la capa (o del artículo moldeado correspondiente fabricado con poliacrilato), lo cual las diferencia de las capas reticuladas con radiación UV o ESH. De este modo puede controlarse y ajustarse un equilibrio entre las propiedades adhesivas y cohesivas gracias a la reticulación ideal para toda la capa. En cambio, en el caso de las capas reticuladas químicamente con radiación siempre hay una cara o una parte de la capa que está reticulada en exceso o en defecto.

Sección experimental

Los siguientes ensayos ilustrativos facilitan la comprensión de la invención, pero en modo alguno se pretende limitar la invención con la elección de los ejemplos propuestos.

Métodos de ensayo (generalidades)

Sólidos (método de medición A1)

El contenido de sólidos es un índice de la porción de componentes no volátiles dentro de una solución de polímero. Se determina por gravimetría, para ello se pesa la solución, después se evaporan los componentes volátiles en una estufa de secado a 120°C durante 2 horas y se pesa de nuevo el residuo.

Valor K (según FIKENTSCHER) (método de medición A2)

El valor K es un índice del tamaño molecular medio de compuestos poliméricos macromoleculares. Para medirlo se prepara una solución del polímero al 1 % en tolueno (1 g/100 ml) y se determina la viscosidad cinemática con un viscosímetro de tipo VOGEL-OSSAG. Después de normalizar respecto a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual se puede obtener el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8, 381 y sig., 1967)

Cromatografía de infiltración a través de gel GPC (método de medición A3)

Los datos del peso molecular ponderal medio M_w y de la polidispersidad PD se basan en este documento en la determinación por cromatografía de infiltración a través de gel. La determinación se realiza con 100 µl de una muestra filtrada transparente (concentración de muestra: 4 g/l). Como eluyente se emplea el tetrahidrofurano con un 0,1 % en vol. de ácido trifluoracético. La medición se realiza a 25°C. Como columna previa se emplea una columna de tipo PSS-SDV, 5 µl, 10^3 Å, diámetro interior: 8,0 mm, longitud: 50 mm. Para la separación de emplean columnas del tipo PSS-SDV, 5 µl, 10^3 Å y 10^5 Å y 10^6 Å, en cada caso con un diámetro interior de 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; la detección se realiza con un refractómetro diferencial Shodex RI71). El caudal es de 1,0 ml por minuto. El calibrado se realiza con respecto a un patrón de PMMA (calibrado con poli(metacrilato de metilo)).

Métodos de medición (en especial de masas adhesivas)

Ensayo de fuerza adhesiva a 180° (método de medición H1)

Se coloca sobre planchas de acero una tira de 20 mm de anchura de una masa adhesiva de acrilato aplicada en forma de capa sobre poliéster; las planchas de acero se lavan previamente dos veces con acetona y una con isopropanol. Se comprime la tira adhesiva dos veces contra el sustrato con una presión de compresión equivalente a un peso de 2 kg. A continuación se arranca inmediatamente la tira adhesiva del sustrato con una velocidad de 300 mm/min y desde un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizan a temperatura ambiente.

Los resultados de la medición se indican en N/cm y se saca el promedio de tres mediciones. De modo similar se determina la fuerza adhesiva sobre polietileno (PE).

Resistencia al cizallamiento a largo plazo (método de medición H2)

Se coloca sobre una superficie lisa de acero una tira de 13 mm de anchura y más del 20 mm (por ejemplo 30 mm) de longitud de la cinta adhesiva, la superficie de acero se ha limpiado previamente tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie pegada es de 20 mm x 13 cm (longitud x anchura), dicha cinta adhesiva sobresale del canto de la plancha de ensayo (por ejemplo en 10 mm, equivalentes a la longitud antes indicada de 30 mm). A continuación se pega la cinta adhesiva aplicando cuatro veces una fuerza de compresión equivalente a un peso de 2 kg contra el soporte de acero. Esta probeta se cuelga en sentido vertical, de modo que el extremo de la cinta adhesiva que sobresale esté situado en la parte inferior.

A temperatura ambiente se sujeta un peso de 1 kg en el extremo de cinta adhesiva que sobresale. La medición se realiza en condiciones climáticas normales (23°C, 55 % de humedad ambiental) y a 70°C en una estufa.

Los tiempos de resistencia a largo plazo al cizallamiento (tiempo hasta que la cinta adhesiva se suelta por completo del soporte; la medición se interrumpe al cabo de 10.000 min) se indican en minutos y corresponden al valor promedio de tres mediciones.

Ensayo de microcizallamiento (método de medición H3)

Este método sirve para la comprobación rápida de la resistencia al cizallamiento de las cintas adhesivas sometidas a una cierta temperatura.

Preparación de las probetas para el ensayo de microcizallamiento

Sobre una plancha de acero limpiada con acetona se pega una cinta adhesiva cortada con arreglo a una muestra de probeta (longitud: aprox. 50 mm, anchura: 10 mm), de modo que la cinta adhesiva sobresalga del borde superior de la plancha de acero unos 2 mm. La superficie pegada de la probeta es: altura x anchura = 13 mm x 10 mm. A continuación se pasa seis veces un rodillo de acero de 2 kg sobre la zona pegada con una velocidad de 10 m/min. Se refuerza la cinta adhesiva con una tira adhesiva solidaria, que sirve de apoyo al sensor de recorrido. Se cuelga la probeta verticalmente gracias a la plancha de ensayo.

Ensayo de microcizallamiento

Se fija en el extremo inferior de la probeta a medir un peso de 100 g. La temperatura de ensayo es de 40°C, la duración del ensayo es de 30 minutos (15 minutos de carga y 15 minutos sin carga). Como resultado se indica el recorrido de cizallamiento en μm para el período de tiempo predeterminado y a temperatura constante, a saber como valor máximo (“máx”; recorrido de cizallamiento máximo después de una carga de 15 minutos); como valor mínimo (“mín”; el recorrido de cizallamiento (“desviación residual”) 15 min después de estar sin carga; cuando se retira la carga tiene lugar un movimiento retrógrado por relajación). Se indica también la porción elástica en porcentaje (“elast”; porción elástica = $(\text{máx} - \text{mín}) \times 100 / \text{máx}$).

10 Métodos de medición (en especial para estructuras de tres capas)

Fuerza adhesiva sobre acero a 90°: cara libre y cara cubierta (método de medición V1):

La determinación de la fuerza adhesiva sobre acero se realiza en un clima de ensayo de $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y un $50\% \pm 5\%$ de humedad relativa del aire. Las muestras se cortan con una anchura de 20 mm y se pegan sobre una plancha de acero. Antes de la medición se limpia la plancha de acero y se acondiciona. Para ello se frota la plancha en primer lugar con un paño impregnado de acetona y después se deja en reposo en aire durante 5 minutos, para que el disolvente pueda evaporarse. La cara de la estructura de tres capas que está más alejada del soporte se tapa con una lámina de aluminio de 50 μm , con lo cual se evita que la probeta pueda alargarse durante la medición. A continuación se coloca la probeta sobre un soporte de acero. Se pasa sobre la cinta un rodillo de 2 kg, en un movimiento de vaivén, con una velocidad de 10 m/min, 5 veces. Inmediatamente después de pasar el rodillo se introduce la probeta en un soporte especial, que permite arrancar la muestra verticalmente hacia arriba tirando desde un ángulo de 90°. La medición de la fuerza adhesiva se realiza en un dinamómetro provisto de mordazas. Cuando se aplica la cara cubierta sobre la plancha de acero, la cara libre de la estructura de tres capas se reviste en primer lugar con la lámina de aluminio de 50 μm , se separa el material antiadhesivo y se pega sobre la plancha de acero, se pasa el rodillo de forma similar y se realiza la medición.

Se indican en N/cm los resultados de medición de ambas caras, libres y cubiertas y se saca el promedio de tres mediciones.

Cizallamiento a largo plazo – cara libre y cubierta (método de medición V2):

La preparación de las muestras se realiza en un clima de ensayo de $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y un $50\% \pm 5\%$ de humedad relativa del aire. La probeta se corta de 13 mm y se pega sobre la plancha de acero. La superficie pegada es de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). Antes de la medición se limpia la plancha de acero y se acondiciona. Para ello se frota la plancha en primer lugar con un paño impregnado de acetona y después se deja en reposo en aire durante 5 minutos, para que el disolvente pueda evaporarse. Después del pegado se tapa la cara libre con una lámina de aluminio de 50 μm , y se pasa sobre ella un rodillo de 2 kg, 2 veces, en un movimiento de vaivén. A continuación se coloca la mordaza de la correa en el extremo sobresaliente de la estructura de tres capas. Con un soporte adecuado se suspende este conjunto verticalmente y se le aplica una fuerza de 10 N. El dispositivo de colgado está constituido de tal manera que el peso actúe sobre la probeta desde un ángulo de $179^\circ \pm 1^\circ$. Des este modo se asegura que la estructura de tres capas no pueda pelarse con el canto interior de la plancha. El tiempo de cizallamiento, el tiempo entre el momento de colgarse la probeta y de soltarse, se indica en minutos y corresponde al promedio de tres mediciones. Para medir la capa cubierta se refuerza en primer lugar la cara libre con una lámina de aluminio de 50 μm , se separa el material antiadhesivo y se pega sobre la plancha de ensayo de modo similar a la descripción anterior. La medición se realiza en un clima normalizado (23°C , humedad relativa del aire: 55 %).

Ensayo del gancho mural (método de medición V3):

En la figura 4 se representa la fabricación de capas adhesivas de poliácrlato (capa A y/o C). Se comprime durante 1 minuto con una fuerza de 0,9 kN (fuerza P) una probeta de tamaño 30 mm x 30 mm (3.1) fijada entre dos planchas de acero pulido (3.2). A continuación se atornilla en la plancha de acero superior un brazo de palanca (3.3) de 9 cm de longitud y a continuación se carga sobre él un peso (3.4) de 1000 g. Hay que prestar atención a que el tiempo transcurrido entre la compresión y la carga no sea superior a dos minutos ($t \leq 2 \text{ min}$).

Se mide el tiempo de resistencia, es decir, el tiempo entre el momento de colgar el peso y el momento de la caída de la probeta. Como resultado se indica el tiempo de resistencia como promedio de tres mediciones. El clima de ensayo es: $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y un 50% de hum. rel. $\pm 5\%$ de hum. rel. (hum. rel. = humedad relativa).

Se mide en cada caso la cara libre y la cara cubierta.

Productos químicos empleados que son productos comerciales

compuesto químico	nombre comercial	fabricante	nº CAS
peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3

2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
resina adhesiva basada en terpeno-fenol (punto de reblandecimiento: 110°C, índice de hidroxilo: 45-60)	Dertophene® T110	DRT, Francia	73597-48-5
éter de tetraglicidilo de la pentaeritrita	Polypox® R16 Denacol™ EX- 411	UPPC AG Nagase Chemtex Corp.	3126-63-4
3,4-epoxiciclohexanocarboxilato del 3,4-epoxiciclohexilmetilo	Cyracure™ UVR 6105	Dow Chem Corp.	2386-87-0
bis[1-etil(3-oxetanil)]metiléter	Aron Oxetane OXT-221	ToaGosei Inc.	18934-00-4
Dicianodiamida	Dyhard® 100SF Amicure™ CG-1200	Evonik Industries Air Products, EE.UU.	461-58-5
6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-diildiamina	benzoguanamina	AlzChem	91-76-9
2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina	Taicros® TMT	Evonik Industries	638-16-4
fosfato de triarilo isopropilado	Reofos® 65	Great Lakes, EE.UU.	68937-41-7
esferillas huecas de vidrio (densidad: 0,28 g/cm ³ ; densidad aparente: 0,16 g/cm ³ ; diámetro de partícula: 5-115 µm (intervalo); valor promedio: 65 µm	Q-Cel® Hollow Glass Spheres 5028	Potters Industries	
creta (densidad: 2,74 g/cm ³ ; densidad aparente: 0,56 g/cm ³ ; pH: 8,8-9,5; solubilidad (agua): 16 mg/l; punto de descomposición: 900°C	Mikrosöhl® 40	Vereinigte Kreidewerke Dammann KG	1317-65-3
microesferas huecas termoplásticas (tamaño de partícula: 10-17 µm; densidad máx.: 0,017 g/cm ³ ; temperatura de expansión: 127-139°C (inicio); 164-184°C (exp. máx.))	Expancel® 092 DU 40	Akzo Nobel	
todas las especificaciones a 20°C			

Ejemplos de material adhesivo

Obtención de los polímeros de partida de los ejemplos PSA B1 bis B8

5

A continuación se describe la obtención de los polímeros de partida. Los polímeros estudiados se obtienen por métodos convencionales mediante la polimerización por radicales libres en solución.

Polímero base P1

10

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 45 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 45 kg de acrilato de n-butilo, 5 kg de acrilato de metilo, 5 kg de ácido acrílico y 66 kg de acetona/isopropanol (92,5:7,5). Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se añaden 50 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior de calentamiento a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante. Pasada 1 h se añaden de nuevo 50 g de AIBN y después de 4 h se diluye con 20 kg de una mezcla de acetona/isopropanol.

15

Después de 5 h y después de 7 h se reinicia en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un grado de conversión del 99,6 %, un valor K de 59, un contenido de sólidos del 54 %, un peso molecular medio de $M_w = 557.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 7,6.

20

Polímero base P2

25

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 47,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 47,5 kg de acrilato de n-butilo, 5 kg de ácido acrílico, 150 g de tritiocarbonato de dibenzoilo y 66 kg de acetona. Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se añaden 50 g de AIBN. Seguidamente se calienta el baño exterior a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante. Después de 1 h se añaden de nuevo 50 g de AIBN. Pasadas 4 h se diluye con 10 kg de acetona. Después de 5 h y 7 h se realiza en cada caso la adición de 150 g peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

30

El poliacrilato tiene un grado de conversión del 99,5 %, un valor K de 41,9, un contenido de sólidos del 56,5 %, un peso molecular medio de $M_w = 367.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 2,8.

35

Polímero base P3

De modo similar al ejemplo P1 se polimerizan 41,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 41,5 kg de acrilato de n-butilo, 15 kg de acrilato de metilo, 1 kg de ácido acrílico y 1 kg de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) en 66 kg de acetona/isopropanol (92,5:7,5). Se reinicia dos veces, en cada caso con 50 g de AIBN, dos veces en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo) y se diluye con 20 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (92,5:7,5). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

- 10 El poliácrlato tiene un grado de conversión del 99,6 %, un valor K de 69,5, un contenido de sólidos del 53,3 %, un peso molecular medio de $M_w = 689.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 7,8.

Polímero base P4

- 15 De modo similar al ejemplo P1 se polimerizan 68 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kg de acrilato de metilo y 7 kg de ácido acrílico en 66 kg de acetona/isopropanol (92,5:7,5).

El poliácrlato tiene un grado de conversión del 99,7 %, un valor K de 51, un contenido de sólidos del 55,0 %, un peso molecular medio de $M_w = 657.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 8,2.

- 20 Procedimiento 1: concentración/obtención del adhesivo de fusión

Se elimina la mayor parte de los disolventes de los copolímeros acrilato (polímeros base de P1 a P4) en una extrusora monohusillo (extrusora de concentración, BERSTORFF GmbH, Alemania) (contenido residual de disolventes ≤ 0,3 % en peso; véanse los distintos ejemplos). A título ilustrativo se indican aquí los parámetros de la concentración del polímero base P1. La velocidad de giro del husillo es de 150 rpm, el consumo eléctrico del motor: 15 A, arrojando un caudal de 58,0 kg de líquido/h. Para la concentración se conectan al vacío 3 cavidades distintas. Las depresiones se sitúan en cada caso entre 20 mbares y 300 mbares. La temperatura de salida del hotmelt concentrado se sitúa aprox. en 115°C. Después de este paso de concentración, el contenido de sólidos es del 99,8%.

- 30 Procedimiento 2: fabricación del adhesivo de fusión modificado y del soporte viscoelástico

Los adhesivos termofusibles de acrilato, fabricados por el procedimiento 1 descrito anteriormente, se acarrear directamente a una extrusora WELDING de doble husillo situada a continuación (WELDING Engineers, Orlando, EE.UU.; modelo: 30 MM DWD; diámetro de husillo: 30 mm, longitud del husillo 1 = 1258 mm; longitud del husillo 2 = 1081 mm; 3 zonas). Con un sistema de dosificación de sólidos se dosifica la resina Dertophene® T110 a la zona 1 y se mezcla de modo homogéneo. Para la masa de los ejemplos MT 1 y MT 2 no se añade resina alguna. Para los ejemplos MT 3, MT 4 y MT 5 se dosifican los aditivos correspondientes mediante un sistema dosificador de sólidos y se mezclan de modo homogéneo. A título ilustrativo se indican los parámetros del mezclado de la resina con el polímero base P1. La velocidad de giro del husillo es de 451 rpm, el consumo eléctrico del motor: 42 A, arrojando un caudal de 30,1 kg/h. Las temperaturas de salida de las zonas 1 y 2 se sitúan en cada caso en 105°C, la temperatura de la masa fundida en la zona 1 es de 117°C y la temperatura de la masa en la salida (zona 3) es de 100°C.

- 45 Procedimiento 3: fabricación de las cintas adhesivas de la invención, mezclado con el sistema de reticulante-acelerante para la reticulación térmica y recubrimiento

Los adhesivos termofusibles de acrilato fabricados por los procedimientos 1-2 se funden en una extrusora alimentadora (extrusora transportadora monohusillo de la empresa TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y se acarrea en forma de masa fundida de polímero hasta una extrusora de doble husillo (de la empresa LEISTRITZ, Alemania, modelo LSM 30/34). Esta máquina tiene un calentamiento eléctrico exterior, se enfrían con varias soplantes y está diseñada para lograr un buen reparto del sistema de reticulante-acelerante dentro de la matriz del polímero y al mismo tiempo asegura un tiempo de permanencia (residencia) corto de la masa adhesiva dentro de la extrusora. Para ello, los ejes mezcladores de la extrusora de doble husillo están dispuestos de manera que se alternen los elementos transportadores con los mezcladores. La adición del reticulante y acelerante en cuestión se realiza con un equipo dosificador adecuado, eventualmente en varios puntos (figura 1: puntos de dosificación 1.1 y 1.2) y eventualmente empleando auxiliares de dosificación en las zonas de acarreo sin presión de la extrusora de doble husillo. Después de la salida de la masa adhesiva formulada terminada, es decir, la que lleva ya integrado el sistema de reticulante-acelerante, de la extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro), se realiza el recubrimiento según la figura 2 sobre un material soporte en forma de cinta. Los dos rodillos (W1) y (W2) están dispuestos de manera que formen una hendidura, en la que se introduce la masa autoadhesiva (3), por ejemplo mediante una boquilla distribuidora (1). El primer rodillo (BW) (rodillo de recubrimiento) transporta el soporte (2), sobre el que debe aplicarse el recubrimiento de masa autoadhesiva (3). El segundo rodillo (RW) (rodillo de rasqueta) conduce un soporte auxiliar (5) antiadhesivo y presiona con el soporte auxiliar sobre la masa adhesiva, de modo que esta se deposite sobre el soporte (2) formando una capa (4). En la posición (6) se separa de nuevo el soporte auxiliar antiadhesivo (5) de la capa de masa autoadhesiva (4) y se saca la cinta adhesiva (6) formada por la capa de

masa adhesiva (4) sobre el soporte (2) de la máquina recubridora.

El tiempo entre la dosificación del sistema de reticulante-acelerante y el moldeo o el recubrimiento se denomina tiempo de transformación. El tiempo de transformación es el lapso de tiempo, en el que puede realizarse el recubrimiento ópticamente correcto (sin geles, sin motas) de la masa adhesiva que lleva integrado el sistema de reticulante-acelerante o la capa viscoelástica de soporte. El recubrimiento se realiza con una velocidad de avance de la cinta entre 1 m/min y 20 m/min, el rodillo de rasqueta de la máquina recubridora de 2 rodillos no tiene accionamiento mecánico.

- 10 En los siguientes ejemplos y en las tablas de 1 a 3 se describen con mayor detalle las formulaciones empleadas, los parámetros de fabricación y las propiedades conseguidas.

Ejemplo B1

- 15 Se polimeriza el polímero base P1 con arreglo al proceso de polimerización descrito, se concentra según el procedimiento 1 (sólidos: 99,8 %) y después según el procedimiento 2 se mezcla con la resina Dertophene® T110. Esta masa hotmelt de acrilato modificada con resina se mezcla seguidamente en continuo según el procedimiento 3 con el sistema de reticulante-acelerante formado por un
- tetraglicidiléter de pentaeritrita, en este caso el Polypox® R16 de la empresa UPPC AG, Alemania (epóxido) y
 - 20 - la dicianodiamida, en este caso el Dyhard® 100SF de la empresa EVONIK INDUSTRIES, Alemania (cianamida dímera).

- Descripción detallada: en la extrusora de doble husillo descrita en el procedimiento 3 se mezcla un caudal másico total formado por 70 partes del polímero P1 y 30 partes de la resina Dertophene® T110 de 533,3 g/min (equivalentes a 373 gramos del polímero puro por minuto) con 0,92 g/min del reticulante epóxido tetraglicidiléter de pentaeritrita (equivalentes a un 0,25 % en peso del polímero) y 1,15 g/min de acelerante basado en la cianamida dímera (equivalentes al 0,31 % en peso del polímero). La dosificación de la dicianodiamida y del epóxido se realiza por separado a través de dos bombas peristálticas en el punto de dosificación 1.1 (ver figura 1). Para mejorar la dosificación y la calidad de mezclado conseguida se diluye el sistema de reticulante empleado con el éster fosfato líquido (fosfato de triarilo isopropilado; Reofos 65; de la empresa GREAT LAKES, EE.UU.) (proporción con el reticulante 0,5:1). Los parámetros del proceso se recogen en la tabla 2.

- El tiempo de transformación de la masa formulada final es superior a 7 min cuando la temperatura promedio de la masa es de 125°C después de salir de la extrusora LEISTRITZ de doble husillo. El recubrimiento se realiza en una máquina recubridora de 2 rodillos según la figura 2, con una temperatura de la superficie de los rodillos de 100°C en cada caso y una aplicación de masa de 90 g/m² sobre una lámina PET de 23 µm de grosor. Se miden en función del período de almacenado la fuerza adhesiva de la cinta adhesiva así fabricada sobre acero a temperatura ambiente y los recorridos de microcizallamiento a 40°C. Después de 18 días de almacenado a temperatura ambiente se mide un recorrido de microcizallamiento máximo de 180 µm con una porción elástica del 79 %. Otros datos adhesivos técnicos del material del ejemplo B1 se recogen en la tabla 3. Con este ejemplo se demuestra que pueden fabricarse cintas adhesivas muy potentes, que se caracterizan entre otros por buenas fuerzas adhesivas sobre sustratos polares y no polares (acero y polietileno) y buenas propiedades cohesivas, incluso cuando hay una incidencia de la temperatura.

Ejemplo B2

- El polímero base P2 concentrado según el procedimiento 1 (porción residual de disolvente: 0,1 % en peso) y mezclado con la resina Dertophene® T110 según el procedimiento 2 se mezcla (formula) en la extrusora de doble husillo con el sistema de reticulante-acelerante de modo similar al ejemplo B1 según el procedimiento 3 y se aplica como recubrimiento.

- El sistema de reticulante-acelerante esta formado por el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, en este caso el Cyracure™ UVR 6150, de la empresa DOW CHEMICAL CORP. (epóxido) y la 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina, en este caso el Taicros® TMT de la empresa EVONIK INDUSTRIES, Alemania (acelerante).

- De modo similar al ejemplo B1 se le añaden un 0,88 % en peso del epóxido difuncional 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y un 0,42 % en peso del acelerante 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazina (porcentajes referidos en cada caso al copolímero de acrilato) según el procedimiento 3. La velocidad de giro de la extrusora LEISTRITZ de doble husillo es de 125 revoluciones por minuto, el caudal másico es de 16,4 kg/h. El tiempo de transformación es superior a 5 min y la temperatura efectiva de la masa es de 108°C en el momento de abandonar la extrusora. Con la máquina recubridora de rodillos de la figura 2 se deposita 105 g/m² de masa sobre una lámina PET de 23 µm.

Se miden en función del período de almacenado la fuerza adhesiva, los tiempos de resistencia al cizallamiento y los recorridos de microcizallamiento de la cinta adhesiva a temperatura ambiente. Después de 21 días de almacenado a temperatura ambiente se miden tiempos de resistencia al cizallamiento superiores a 10.000 min a temperatura ambiente. Esta muestra de cinta adhesiva está muy reticulada, lo cual se advierte por el recorrido de cizallamiento máximo, que es muy reducido, a saber de solo 70 μm y por un porción elástica del 90 % según el método de medición H3 "recorrido de microcizallamiento". La fuerza adhesiva sobre polietileno (PE) tiene un valor de 2,4 N/cm, es decir, es pequeña como cabía esperar. Otros datos adhesivos técnicos se recogen en la fila del ejemplo B2 de la tabla 3.

10 Ejemplo B3

La polimerización del polímero empleado P3, la concentración, el mezclado con la resina, la incorporación del sistema de reticulante-acelerante y la aplicación del recubrimiento se realizan fundamentalmente del modo descrito en el ejemplo 1.

15 El sistema de reticulación empleado en este caso consta de:

- bis[1-etil-(3-oxetanil)]metiléter, en este caso el Aron Oxetane OXT-221 de la empresa ToaGosei, Japón (oxetano) y
- dicianodiamida, en este caso el Dyhard[®] 100SF de la empresa EVONIK INDUSTRIES, Alemania (cianamida dímera).

20 De modo similar al ejemplo B1 se añaden un 0,52 % en peso del epóxido multifuncional tetraglicidiléter de pentaeritrita y un 0,52 % en peso de dicianodiamida (porcentajes referidos en cada caso al copolímero acrilato). Con respecto a los ejemplos B1 y B2, este sistema de polímero empleado contiene menos ácido acrílico, tiene un valor K más alto, de 69,5 y es más moderado en lo que respecta a las propiedades cohesivas, los tiempos de resistencia al cizallamiento a 23°C y 70°C. Los tiempos de cizallamiento a 23°C se sitúan en 2.600 min. Otros detalles sobre los datos específicos de la masa se recogen en la tabla 1.

30 Ejemplo B4

La polimerización del polímero P3 empleado, la concentración, la mezcla con la resina, la incorporación del sistema de reticulante-acelerante y la aplicación del recubrimiento se realizan esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1. Como diferencia, en el procedimiento 2 se incorpora además la carga de relleno creta del tipo Mikrosöhl[®] 40, además se ajustan de modo conveniente las geometrías del husillo mezclador de la extrusora de doble husillo empleada. El sistema de reticulante-acelerante utilizado en este caso se elige igual que en el ejemplo P3. Se añaden un 0,52 % en peso del oxetano difuncional bis[1-etil-(3-oxetanil)]metiléter y un 0,52 % en peso de dicianodiamida (porcentajes referidos en cada caso al copolímero acrilato).

40 La temperatura media de la masa que abandona la extrusora mezcladora se eleva con respecto al sistema de masa del ejemplo B3 de 110°C a 117°C. Tanto las fuerzas adhesivas medidas, de 9,4, como los tiempos de resistencia al cizallamiento, de 4.200 min, son mejores que los del ejemplo B3.

Más detalles sobre los datos específicos de la masa se encontrarán en la tabla 1, sobre los parámetros elegidos para el proceso en la tabla 2 y sobre los resultados adhesivos técnicos en la tabla 3, en cada caso en la fila B4.

45 Ejemplo B5

El polímero base P4 concentrado según el procedimiento 1 (porción residual de disolvente: 0,15 % en peso) se mezcla (formula) de modo similar al ejemplo B1 según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo con el sistema de reticulante-acelerante y se aplica como recubrimiento.

El sistema de reticulante-acelerante consta de:

- tetraglicidiléter de pentaeritrita, en este caso el Polypox[®] R16 de la empresa UPPC AG, Alemania (epóxido) y
- la 6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-diildiamina, en este caso la benzoguanamina de la empresa EVONIK INDUSTRIES, Alemania (acelerante).

60 De modo similar al ejemplo B1 se añaden un 0,31 % en peso del epóxido multifuncional tetraglicidiléter de pentaeritrita y un 0,48 % en peso de benzoguanamina (porcentajes referidos en cada caso al copolímero acrilato) según el procedimiento 3. La velocidad de giro de la extrusora LEISTRITZ de doble husillo es de 100 revoluciones por minuto, el caudal de masa es de 10 kg/h. El tiempo de transformación es superior a 5 min con una temperatura efectiva de masa de 114°C en el momento de salir de la extrusora. Con una máquina de rodillos de la figura 2 se aplican en forma de recubrimiento 125 g/m² de masa sobre una lámina PET de 23 μm .

65 Ejemplo B6 (ejemplo comparativo)

La polimerización del polímero utilizado P1, la concentración, la mezcla con la resina, la incorporación del componente reticulante y la aplicación del recubrimiento se realiza esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1, pero con la siguiente variación:

- 5 El sistema de reticulación empleado en este caso consta de:
- tetraglicidiléter de pentaeritrita, en este caso el Polypox® R16 de la empresa UPPC AG, Alemania y
 - cloruro de cinc.
- 10 Se añaden un 0,79 % en peso del epóxido multifuncional tetraglicidiléter de pentaeritrita y un 0,43 % en peso del cloruro de cinc.
- 15 Los recorridos de cizallamiento medidos por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" después de un almacenado de 25 días a temperatura ambiente son superiores a 2000 µm, la porción elástica se sitúa en el 0 %, lo cual significa que no tiene lugar reticulación alguna o no apreciable.
- Repetición de las mediciones después del almacenado a temperatura
- 20 Esta muestra de cinta adhesiva no reticula después de un almacenado a 70°C durante 6 días, ni a 140°C en una estufa durante una hora. Después de estas condiciones de almacenado se miden las probetas de cinta adhesiva por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" y se encuentra de nuevo recorridos de cizallamiento demasiado grandes, de 2000 µm. Al no existir reticulación, ya no se realizan más pruebas técnicas de adhesión.
- 25 Más detalles sobre los datos específicos de la masa se encontrarán en la tabla 1 y sobre los parámetros elegidos para el proceso en la tabla 2, en cada caso en la fila B6.

Ejemplo B7 (ejemplo comparativo)

- 30 La polimerización del polímero utilizado P1, la concentración, la mezcla con la resina, la incorporación del componente reticulante y la aplicación del recubrimiento se realizan esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1, pero con la variación siguiente:
- El sistema de reticulación empleado en este caso consta solamente de: dicianodiamida, en este caso el Dyhard® 100SF de la empresa EVONIK INDUSTRIES, Alemania.
- 35 En este ejemplo no se emplea ningún epóxido ni oxetano. Se añade un 0,70 % en peso de dicianodiamida.
- 40 Los recorridos de cizallamiento medidos por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" después de un almacenado de 25 días a temperatura ambiente son demasiado grandes, superiores a 2000 µm, lo cual significa que no ha habido ninguna reticulación apreciable.

Repetición de las mediciones después del almacenado a temperatura

- 45 Esta muestra de cinta adhesiva no reticula después de un almacenado a 70°C durante 3 meses, ni a 140°C en una estufa durante una hora. Después de estas condiciones de almacenado se miden por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" los recorridos de cizallamiento que resultan demasiado grandes, superiores a 2000 µm. Al no existir reticulación, ya no se realizan más pruebas técnicas de adhesión.
- 50 Más detalles sobre los datos específicos de la masa se encontrarán en la tabla 1 y sobre los parámetros elegidos para el proceso en la tabla 2, en cada caso en la fila B7.

Ejemplo B8 (ejemplo comparativo)

- 55 La polimerización del polímero utilizado P1, la concentración, la mezcla con la resina, la incorporación del componente reticulante y la aplicación del recubrimiento se realizan esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1, pero con la variación siguiente:
- 60 El sistema de reticulación empleado en este caso consta solamente del tetraglicidiléter de pentaeritrita, en este caso el Polypox® R16 de la empresa UPPC AG, Alemania.
- Se añade un 0,31 % en peso del epóxido multifuncional tetraglicidiléter de pentaeritrita (porcentaje referido al polímero). En este ejemplo no se emplea acelerante alguno (dímero ni trímero de la cianamida ni derivados de la misma).
- 65

Los recorridos de cizallamiento medidos por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" después de un almacenado de 25 días a temperatura ambiente son demasiado grandes, superiores a 2000 μm , y la porción elástica es del 0 %, lo cual significa que no ha habido reticulación alguna o que no es apreciable.

5

Repetición de las mediciones después del almacenado a temperatura

Esta muestra de cinta adhesiva no reticula después de un almacenado a 70°C durante 3 meses, ni a 140°C en una estufa durante una hora. Después de estas condiciones de almacenado se miden por el método H3 "recorrido de microcizallamiento" los recorridos de cizallamiento que resultan demasiado grandes, superiores a 2000 μm . Al no existir reticulación, ya no se realizan más pruebas técnicas de adhesión.

10

Más detalles sobre los datos específicos de la masa se encontrarán en la tabla 1 y sobre los parámetros elegidos para el proceso en la tabla 2, en cada caso en la fila B8.

15

Empleando el sistema de reticulante-acelerante de la invención, la reacción de reticulación de los grupos funcionales del poliacrilato se realiza de forma completa incluso sin aportación de calor, en condiciones normales (temperatura ambiente). Por lo general después de un período de almacenado de 5 a 14 días, la reacción de reticulación prácticamente ha finalizado, de modo que se obtiene una cinta adhesiva plenamente funcional o una capa soporte plenamente funcional. El estado final de reticulación y por tanto la cohesión definitiva de la masa se conseguirá, en función del sistema de masa-reticulante elegido, después de un almacenado de 14 a 100 días, de modo ventajoso después de 14-50 días a temperatura ambiente, lógicamente antes si la temperatura de almacenado es más elevada.

20

Con la reticulación aumentan la cohesión de la masa adhesiva y, por tanto, la resistencia al cizallamiento. Como es sabido, estos grupos son muy estables. Esto permite fabricar cintas autoadhesivas muy estables al envejecimiento y al calor. A diferencia de ello, observando los ejemplos comparativos de B6 a B8, se concluye que la reticulación no se realiza con éxito, si no se emplea el sistema de reticulante-acelerante de la invención.

25

Ejemplos de soportes viscoelásticos y de estructuras de tres capas

30

I. Fabricación de la masa adhesiva

Adhesivo de presión de poliacrilato 1 (PA 1)

35

En un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones por radicales se introducen 2,8 kg de ácido acrílico, 8,0 kg de acrilato de metilo, 29,2 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 20,0 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se añaden 20 g de AIBN. Seguidamente se calienta el baño exterior a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante.

40

Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 20 g de AIBN. Después de 4 h y 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla 95:5 de acetona/isopropanol. Los reducir los iniciadores residuales se añaden después de 8 h y 10 h en cada caso 60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Se interrumpe la reacción al cabo de 24 h y se enfría la mezcla a temperatura ambiente. A continuación se mezcla el poliacrilato con un 0,4 % en peso de acetilacetato de aluminio (III) (solución al 3 % en isopropanol), se diluye con isopropanol hasta un contenido de sólidos del 30 % y se aplica como recubrimiento en forma de solución sobre una capa antiadhesiva de silicona (poliéster de 50 μm). Velocidad de recubrimiento: 2,5 m/min, túnel de secado: 15 m, temperatura en la zona 1: 40°C, zona 2: 70°C, zona 3: 95°C, zona 4: 105°C. La cantidad de masa aplicada es de 50 g/m².

45

50

II. Fabricación del soporte viscoelástico

Obtención de los polímeros de partida para los soportes viscoelásticos de los ejemplos VT de 1 a 5

55

A continuación se describe la obtención de los polímeros de partida. Los polímeros estudiados se obtienen por un método convencional mediante una polimerización de radicales libres en solución.

Polímero base HPT 1

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 40 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 40 kg de acrilato de n-butilo, 15 kg de acrilato de metilo, 5 kg de ácido acrílico y 67 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se añaden 40 g de AIBN. Seguidamente se calienta el baño exterior a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante. Después de 1 h se añaden de nuevo 60 g de AIBN y después de 4 h se diluye con 14 kg de una mezcla de acetona/isopropanol.

60

65

Después de 5 h y de 7 h se reinicia en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 57, un contenido de sólidos del 54,6 %, un peso molecular medio $M_w = 714.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 7,6.

5

Polímero base HPT 2

De modo similar al ejemplo 1 se polimerizan 65 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kg de acrilato de tert-butilo y 5 kg de ácido acrílico en 67 kg de acetona/isopropanol (95:5). Se inicia dos veces, en cada caso con 50 g de AIBN, dos veces en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo) y se diluye con 20 kg de una mezcla de acetona/isopropanol (95:5). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

10

El poliacrilato tiene un valor K de 61,0, un contenido de sólidos del 53,2 %, un peso molecular medio $M_w = 697.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 7,1.

15

Polímero base HPT 3

Se procede de modo similar al ejemplo 1. Para la polimerización se polimerizan 60 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kg de estireno, 5 kg de acrilato de metilo y 5 kg de ácido acrílico en 25 kg de acetato de etilo/isopropanol (97:3). Se inicia dos veces, en cada caso con 50 g de AIBN, dos veces en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo) (después de un período de reacción de 36 h y 44 h) y se diluye con 20 kg de acetato de etilo/isopropanol (97:3). Después de un período de reacción de 48 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 61, un contenido de sólidos del 68,4 % y un peso molecular medio $M_w = 567.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 11,8.

20

25

Polímero base HPT 4

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 65 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kg de acrilato de tert-butilo, 5 kg de ácido acrílico, 100 g de ditiobenzoato de bencilo y 67 kg de acetona. Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el contenido del reactor a 58°C y se añaden 50 g de AIBN. Seguidamente se calienta el baño exterior a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante. Después de 1 h se añaden de nuevo 50 g de AIBN. Después de 4 h se diluye con 10 kg de acetona. Después de 5 h y de 7 h se efectúa la adición en cada caso de 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

30

35

El poliacrilato tiene un valor K de 49,2, un contenido de sólidos del 59,2 %, un peso molecular medio $M_w = 379.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 3,1.

40

Polímero base HPT 5

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 68 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kg de acrilato de metilo, 7 kg de ácido acrílico y 66 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después del burbujeo de gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el contenido del reactor a 58°C y se añaden 40 g de AIBN. Seguidamente se calienta el baño exterior a 75°C y se efectúa la reacción con esta temperatura exterior constante. Después de 1 h se añaden de nuevo 60 g de AIBN. Después de 4 h se diluye con 20 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después de 5 h y de 7 h se realiza la adición en cada caso de 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

45

50

El poliacrilato tiene un valor K de 55, un contenido de sólidos del 55 %, un peso molecular medio $M_w = 579.000$ g/mol, una polidispersidad PD (M_w/M_n) = 7,9.

55

Concentración y formulación de los polímeros base HPT 1 - 5 para los soportes viscoelásticos

Se eliminan los disolventes de los copolímeros acrilato HPT 1 - 5 de manera similar al procedimiento 1 y después eventualmente se les añaden los aditivos de modo similar al procedimiento 2, véanse los distintos ejemplos.

60

Procedimiento 4: fabricación de estructuras de 3 capas en calandras de 2 cilindros

Se lleva a cabo el procedimiento descrito en la figura 3. Mediante la boquilla distribuidora (1) se entrega la masa viscoelástica (3) completamente formulada con el sistema de reticulante-acelerante y eventualmente las cargas de relleno a la hendidura entre los cilindros. El moldeo de la masa viscoelástica para formar una película viscoelástica se realiza entre los cilindros de la calandra (W1) y (W2) en la hendidura entre dos masas autoadhesivas (6a, 6b), que por su lado se alimentan recubiertas sobre materiales de soporte antiadhesivos (5a, 5b). De este

65

modo se realiza al mismo tiempo el moldeo de la masa viscoelástica con un grosor de capa ajustado y el recubrimiento de las dos masas autoadhesivas alimentadas. Para mejorar el anclaje de las masas autoadhesivas (6a, 6b) sobre la capa soporte viscoelástica moldeada (4), antes de su alimentación a la hendidura entre cilindros se someten dichas masas autoadhesivas a un tratamiento corona en una instalación corona (8) (de la empresa VITAPHONE, Dinamarca, 100 W·min/m²). Después de la fabricación de la estructura de tres capas, este tratamiento conduce a una mejor unión química sobre la capa soporte viscoelástica. La velocidad de avance de la cinta que atraviesa la instalación de recubrimiento es de 30 m/min. Después de abandonar la hendidura entre cilindros se cubre eventualmente con un soporte antiadhesivo (5^a) y el producto acabado de tres capas (7) se enrolla en bobinas (dirección (9)) junto con los dos soportes antiadhesivos restantes (5b).

A continuación se presentan ejemplos concretos de fabricación de masa autoadhesivas y de recubrimiento de las cintas adhesivas de la invención, sin limitar innecesariamente el alcance de la invención con la elección de las formulaciones, configuraciones y parámetros de proceso indicados.

Ejemplo MT 1

Se concentra el polímero base HPT 1 según el procedimiento 1 (contenido de sólidos: 99,7%) y después se mezcla (formula) según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo en continuo con el sistema de reticulante-acelerante formado por el tetraglicidiléter de la pentaeritrita (Polypox[®] R16; un 0,22 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato) y la dicianodiamida (Dyhard[®] 100SF; un 0,20 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato).

El recubrimiento para generar el soporte viscoelástico VT 1 con el polímero base HPT 1 entre las masas adhesivas PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconadas se realiza en una máquina recubridora de 2 cilindros, con temperaturas de cilindro de 100°C según el procedimiento 4. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT 1 es de 880 µm. La potencia del tratamiento corona es de 100 W·min/m². Después de un almacenaje de 7 días a temperatura ambiente se miden los valores adhesivos técnicos, en cada caso en la cara libre y en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 1 se recogen en la tabla 4.

Ejemplo MT 2

Se concentra el polímero base HPT 2 según el procedimiento 1 (contenido de sólidos: 99,8%) y después se formula según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo en continuo con el sistema de reticulante-acelerante formado por el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilo (Cyracure[™] UVR 6105; un 0,56 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato) y la dicianodiamida (Dyhard[®] 100SF; un 0,40 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato). A continuación se realiza el recubrimiento de modo similar al ejemplo 1 entre las masas adhesivas PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconadas en una máquina recubridora de 2 cilindros según el procedimiento 3. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT 2 es de 850 µm. La potencia del tratamiento corona es de 100 W·min/m². Después de un almacenaje de 7 días a temperatura ambiente se miden los datos adhesivos técnicos, en cada caso en la cara libre y en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 2 se recogen en la tabla 4.

Ejemplo MT 3

Se concentra el polímero base HPT 3 según el procedimiento 1 (contenido de sólidos: 99,7%) y a continuación se mezcla según el procedimiento 2 con un 5,5 % en peso de esferillas huecas de vidrio Q-CEL[®] 5028 (de la empresa POTTERS INDUSTRIES) y se formula según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo en continuo con el sistema de reticulante-acelerante formado por el tetraglicidiléter de la pentaeritrita (Polypox[®] R16; un 0,56 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato) y la 6-fenil-1,3,5-triazina-2,4-diildiamina (benzoguanamina; un 0,80 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato). El recubrimiento para generar el soporte viscoelástico VT 3 entre las masas adhesivas PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconadas se realiza en una máquina recubridora de 2 cilindros, con temperaturas de cilindro de 100°C según el procedimiento 3. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT 3 es de 800 µm. La potencia del tratamiento corona es de 100 W·min/m². Después de un almacenaje de 7 días a temperatura ambiente se miden los valores adhesivos técnicos, en cada caso en la cara libre y en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 3 se recogen en la tabla 4.

Ejemplo MT 4

Se concentra el polímero base HPT 4 según el procedimiento 1 (contenido de sólidos: 99,7%), después se mezcla según el procedimiento 2 con un 20 % en peso de creta Mikrosöhl (Mikrosöhl[®] 40) y se formula según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo en continuo con el sistema de reticulante-acelerante formado por el bis[1-etil(3-oxetanil)]metiléter (Aron OXT-221; un 0,34 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato) y la dicianodiamida (Dyhard[®] 100SF; un 0,42 % en peso, porcentaje referido al poliácrlato). El recubrimiento para generar el soporte viscoelástico VT4 entre las masas adhesivas PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconadas se realiza en una máquina recubridora de 2 cilindros, con temperaturas de cilindro de 100°C según el procedimiento 3. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT 4 es de 850 µm. La potencia del tratamiento corona es de 100

W·min/m². Después de un almacenaje de 7 días a temperatura ambiente se miden los valores adhesivos técnicos, en cada caso en la cara libre y en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 4 se recogen en la tabla 4.

Ejemplo MT 5

5 Se concentra el polímero base HPT 5 según el procedimiento 1 (contenido de sólidos: 99,8%), después se mezcla según el procedimiento 2 con un 3 % en peso de microesferillas huecas no expandidas Expancel[®] 092 DU 40 (de la empresa AKZO NOBEL, Alemania) y se formula según el procedimiento 3 en la extrusora de doble husillo en continuo con el sistema de reticulante-acelerante formado por el 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilo (Cyracure[™] UVR 6105; un 0,54 % en peso, porcentaje referido al poliacrilato) y la dicianodiamida (Amicure[™] CG-1200; un 0,42 % en peso, porcentaje referido al poliacrilato). Con aportación de calor se expande la mezcla dentro de la extrusora y a continuación se recubre entre las masas adhesivas PA 1 recubiertas previamente sobre láminas de poliéster siliconadas según el procedimiento 3, con temperaturas de cilindro de 130°C. El grosor de capa del soporte viscoelástico expandido VT 5 es de 800 µm. La potencia del tratamiento corona para las capas adhesivas es de 100 W·min/m². Después de un almacenaje de 7 días a temperatura ambiente se miden los valores adhesivos técnicos, en cada caso en la cara libre y en la cara cubierta. Los datos del ejemplo MT 5 se recogen en la tabla 4.

20 Tal como se desprende de los datos de la tabla 4, las cintas adhesivas de montaje de la invención, que son adhesivas por ambas caras, tienen propiedades técnicas muy buenas. Es especialmente positivo el perfil adhesivo equilibrado de las caras en cuestión. En el caso de haber la misma capa de masa adhesiva en ambas caras de la cinta adhesiva, los datos adhesivos técnicos son prácticamente iguales. Esto indica que ha habido una reticulación homogénea a través de la capa. Esto es sorprendente para los expertos. Además, estas cintas adhesivas de tres capas no presentan deslaminación alguna. El anclaje de las capas entre sí es muy buena gracias al tratamiento corona de las capas adhesivas y a la reticulación posterior de la capa soporte viscoelástica contigua.

25 Tabla 1: Datos específicos de las masas

ejemplo	polímero base	valor K	formulación por procedimiento 2 polímero y aditivos	productos y cantidades	
				reticulante acelerante	% en peso, referido al polímero
B1	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Polypox [®] R16	0,25
				Dyhard [®] 100SF	0,31
B2	P2	41,9	70 partes de polímero P2 + 30 partes de resina DT 110	Cyracure [™] UVR 6105	0,82
				Taicros [®] - TMT	0,42
B3	P3	69,5	70 partes de polímero P3 + 30 partes de resina DT 110	Aron OXT-221	0,52
				Dyhard [®] 100SF	0,52
B4	P3	69,5	49 partes de polímero P3 + 21 partes de resina DT 110 + 30 partes de creta Mikrosöhl [®] 40	Aron OXT-221	0,52
				Dyhard [®] 100SF	0,52
B5	P4	51	100 partes de polímero P4	Polypox [®] R16	0,31
				benzoguanamina	0,48
B6	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Polypox [®] R16	0,79
				cloruro de cinc	0,43
B7	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	/	/
				Dyhard [®] 100SF	0,70
B8	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	Polypox [®] R16	0,31
				/	/
valor K = método de medición A2					
DT 110 = Dertophene [®] T110					

Tabla 2: parámetros de proceso

ejem- plo	polímero base		formulación según procedimiento 2	parámetros de proceso								
	polímero	valor K	porción de aditivos	masa total procesada DSE [kg/h]	revolucio- nes DSE [1/min]	potencia consumida DSE [A]	presión inicial DSE [bares]	temperatu- ra masa DSE [°C]	rodillo rasqueta W	rodillo recubri- dor BW	tiempo de procesado [min]	
[]	[]	[]										
B1	P1	59	70 partes de políme- ro P1 + 30 partes de resina DT 110	32,0	110	15	12	125	100	100	mayor que 7	
B2	P2	41,9	70 partes de políme- ro P2 + 30 partes de resina DT 110	16,4	125	7	5	108	100	100	mayor que 5	
B3	P3	69,5	70 partes de políme- ro P3 + 30 partes de resina DT 110	12,0	110	8	10	110	100	100	mayor que 5	
B4	P3	69,5	49 partes de políme- ro P3 + 21 partes de resina DT 110 + 30 partes de creta Mikrosöhl® 40	16,0	120	10	15	117	100	100	mayor que 7	
B5	P4	51	100 partes de polí- mero P4	10,0	100	14	20	114	100	100	mayor que 5	
B6	P1	59	70 partes de políme- ro P1 + 30 partes de resina DT 110	15,0	100	9	11	111	100	100	mayor que 10	
B7	P1	59	70 partes de políme- ro P1 + 30 partes de resina DT 110	16,0	100	11	10	118	100	100	mayor que 10	
B8	P1	59	70 partes de políme- ro P1 + 30 partes de resina DT 110	150	100	9	8	115	100	100	mayor que 10	
DSE = extrusora de doble husillo; DT 110 = Dertophene® T110												

Tabla 3: resultados adhesivos técnicos

ejem plo	polímero base		formulación según proce- dimiento 2	lámina soporte []	Propiedades adhesivas técnicas después del almacenamiento de la muestra durante 25 días a temperatura ambiente						
	políme- ro []	valor K []			masa aplicada [g/m ²]	fuerza adhesiva acero [N/cm]	fuerza adhesiva PE [N/cm]	resistencia cizallamiento 10N, 23°C [min]	resistencia cizallamiento 10N, 70°C [min]	MSW 40°C/ porción elásti- ca [µm]/[%]	
[]											
B1	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	90	10,8	4,6	>10.000	120		180/79
B2	P2	41,9	70 partes de polímero P2 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	105	9,8	2,4	>10.000	90		70/90
B3	P3	69,5	70 partes de polímero P3 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	79	8,1	4,4	2.600	15		512/67
B4	P3	69,5	49 partes de polímero P3 + 21 partes de resina DT 110 + 30 partes de creta Mikrosöhl® 40	lámina PET de 23 µm	80	9,4	3,1	4.200	28		430/73
B5	P4	51	100 partes de polímero P4	lámina PET de 23 µm	125	8,6	2,5	10.000	5670		960/79
B6	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	105	no es posible realizar ensayos porque la formulación no se ha reticulado					mayor que 2000 / 0
B7	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	75	no es posible realizar ensayos porque la formulación no se ha reticulado					mayor que 2000 / 0
B8	P1	59	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 110	lámina PET de 23 µm	81	no es posible realizar ensayos porque la formulación no se ha reticulado					mayor que 2000 / 0
fuerza adhesiva acero / PE = método de medición H1 resistencia al cizallamiento = método de medición H2 MSW = recorrido de microcizallamiento = método de medición H3 DT 110 = Dertophene® T110											

Tabla 4: estructura de producto y datos adhesivos técnicos de los productos de tres capas

ejemplo	producto de tres capas			grosor de soporte [µm]	fuerza adhesiva sobre acero [N/cm]		resistencia al cizallamiento 10 N, 23°C [min]	ensayo del gancho		MSW 40°C/ porción elástica [µm]/[%]
	adhesivo 1	capa soporte viscoelástica	adhesivo 2		cara libre	cara cubierta		cara libre	cara cubierta	
MT 1	50 g/m ² PA 1	VT 1	50 g/m ² PA 1	880	10,9	11,2	>10000	2580	2795	284 / 91
MT 2	50 g/m ² PA 1	VT 2	50 g/m ² PA 1	850	14,8	14,6	6970	2876	2256	817 / 78
MT 3	50 g/m ² PA 1	VT 3	50 g/m ² PA 1	800	13,7	14,2	>10000	9320	9360	346 / 79
MT 4	50 g/m ² PA 1	VT 4	50 g/m ² PA 1	850	13,7	13,6	7468	2880	2568	738 / 75
MT 5	50 g/m ² PA 1	VT 5	50 g/m ² PA 1	800	13,5	13,6	>10000	>10000	>10000	967 / 76
fuerza adhesiva sobre acero = método de medición V1 resistencia al cizallamiento = método de medición V2 ensayo del gancho mural = método de medición V3										

REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa fundida de poliacrilato que contiene un sistema de reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos con grupos funcionales, que son apropiados para tener reacciones de reticulación con éteres cíclicos, en especial con grupos epóxido u oxetano, que comprenden por lo menos una sustancia provista de grupos epóxido u oxetano (reticulante) y por lo menos un producto de reacción de por lo menos dos moléculas de cianamida o por lo menos un derivado de la misma (acelerante).
- 10 2. Masa fundida de poliacrilato según la reivindicación 1, caracterizada porque como acelerante se emplea el dímero de la cianamida (dicianodiamida).
- 15 3. Sistema de reticulante-acelerante según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como acelerante se emplea un trímero de cianamida, en especial la melamina.
4. Masa fundida de poliacrilato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como acelerante se emplea una sal de la dicianodiamida y/o una sal de un trímero de la cianamida, en especial una sal de la melamina.
- 20 5. Masa fundida de poliacrilato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como acelerante se emplean melaminas sustituidas y/u otros derivados de la 1,3,5-triazina.
- 25 6. Masa fundida de poliacrilato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como sustancia provista de grupos epóxido u oxetano se emplean epóxidos u oxetanos multifuncionales.
7. Masa fundida de poliacrilato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como sustancia provista de grupos epóxido u oxetano se emplean epóxidos u oxetanos bifuncionales, es decir, aquellos que contienen dos grupos epóxido u oxetano.
- 30 8. Masa fundida de poliacrilato según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque como sustancia provista de grupos epóxido u oxetano se emplean uno o varios compuestos con grupos funcionales mixtos, es decir, que contienen por lo menos un grupo epóxido y por lo menos un grupo oxetano, en especial los que contienen exactamente un grupo epóxido y un grupo oxetano.
- 35 9. Procedimiento de reticulación térmica de poliacrilatos con grupos funcionales, que son apropiados para tener reacciones de reticulación con éteres cíclicos, en especial con grupos epóxido u oxetano, caracterizado por la utilización de un sistema de reticulante-acelerante según una de las reivindicaciones anteriores.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la reticulación de la masa fundida de poliacrilato se inicia en presencia del sistema de reticulante-acelerante y después se enfría en un momento, en el que la reacción de reticulación ha progresado en menos del 10%, con la condición de que la reacción de reticulación sigue progresando incluso después del enfriamiento hasta alcanzar el grado de reticulación final.
- 45 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el enfriamiento se realiza esencialmente hasta temperatura ambiente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 9 a 11, caracterizado porque la iniciación se realiza en un reactor de transformación, en especial un reactor de transformación que trabaja en continuo, después de la iniciación se saca el poliacrilato del reactor de transformación y se aplica como recubrimiento sobre un soporte permanente o provisional, durante la aplicación del recubrimiento o inmediatamente después el poliacrilato se enfría esencialmente a temperatura ambiente.
- 50 13. Uso de un poliacrilato fabricado según una de las reivindicaciones de 9 a 12 como masa adhesiva, en especial para una cinta adhesiva de presión, que es adhesiva por una o por ambas caras.
- 55 14. Uso de un poliacrilato fabricado según una de las reivindicaciones de 9 a 12 como masa termosellable.
15. Uso de un poliacrilato fabricado según una de las reivindicaciones de 9 a 12 como material soporte, en especial para una cinta adhesiva recubierta con masa adhesiva por una o por ambas caras.
- 60

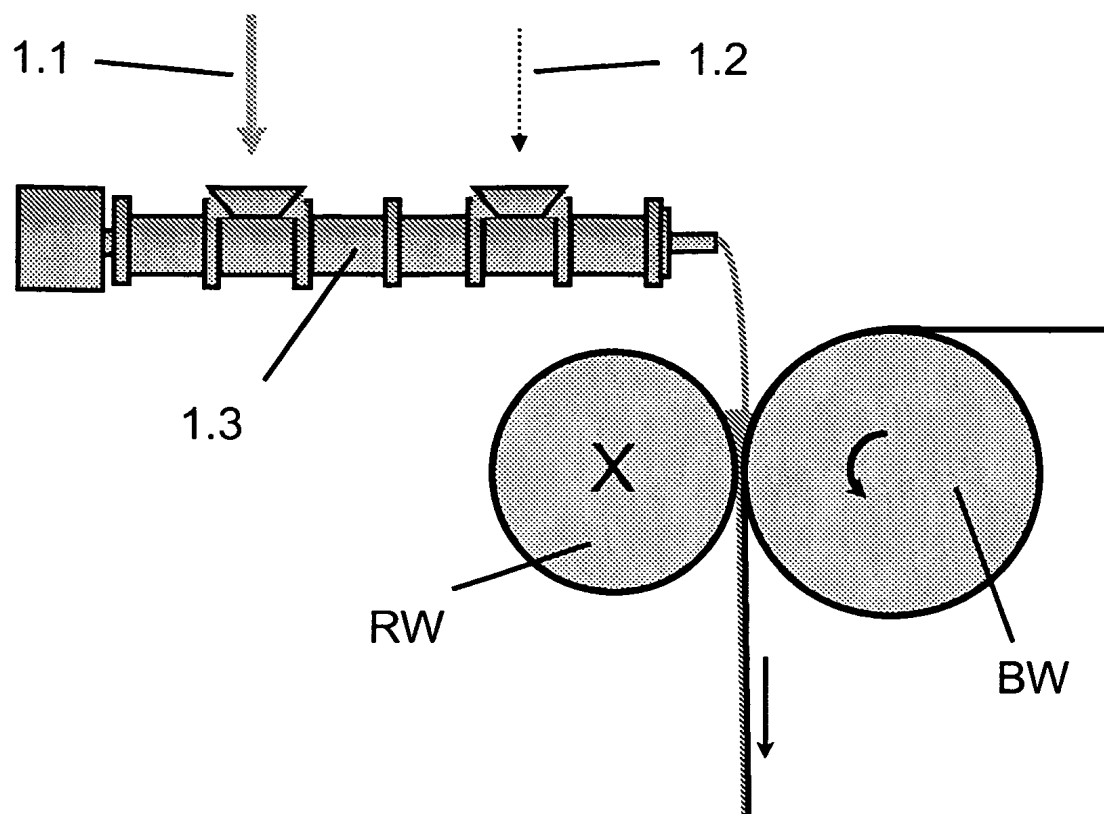


Fig. 1

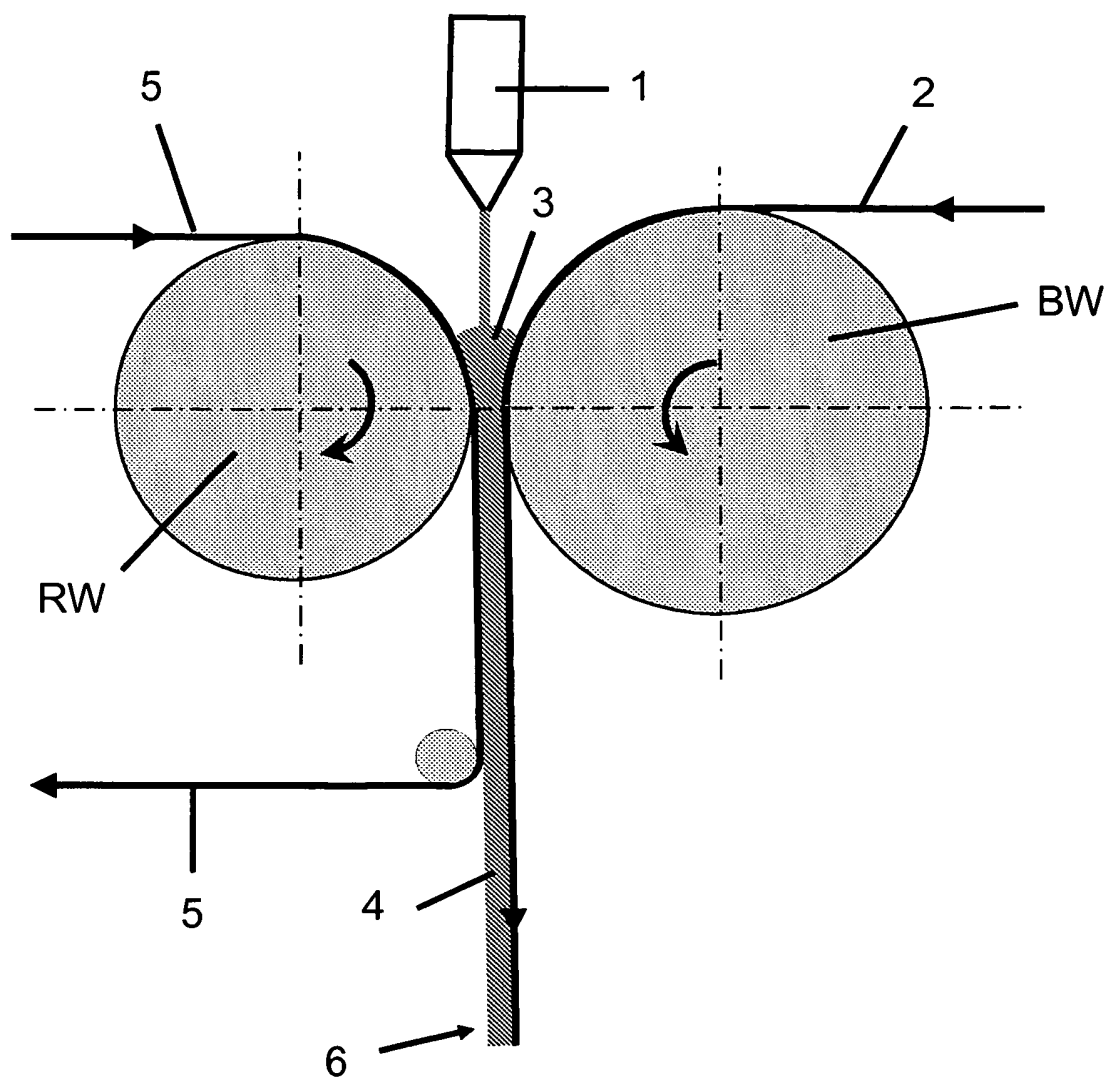


Fig. 2

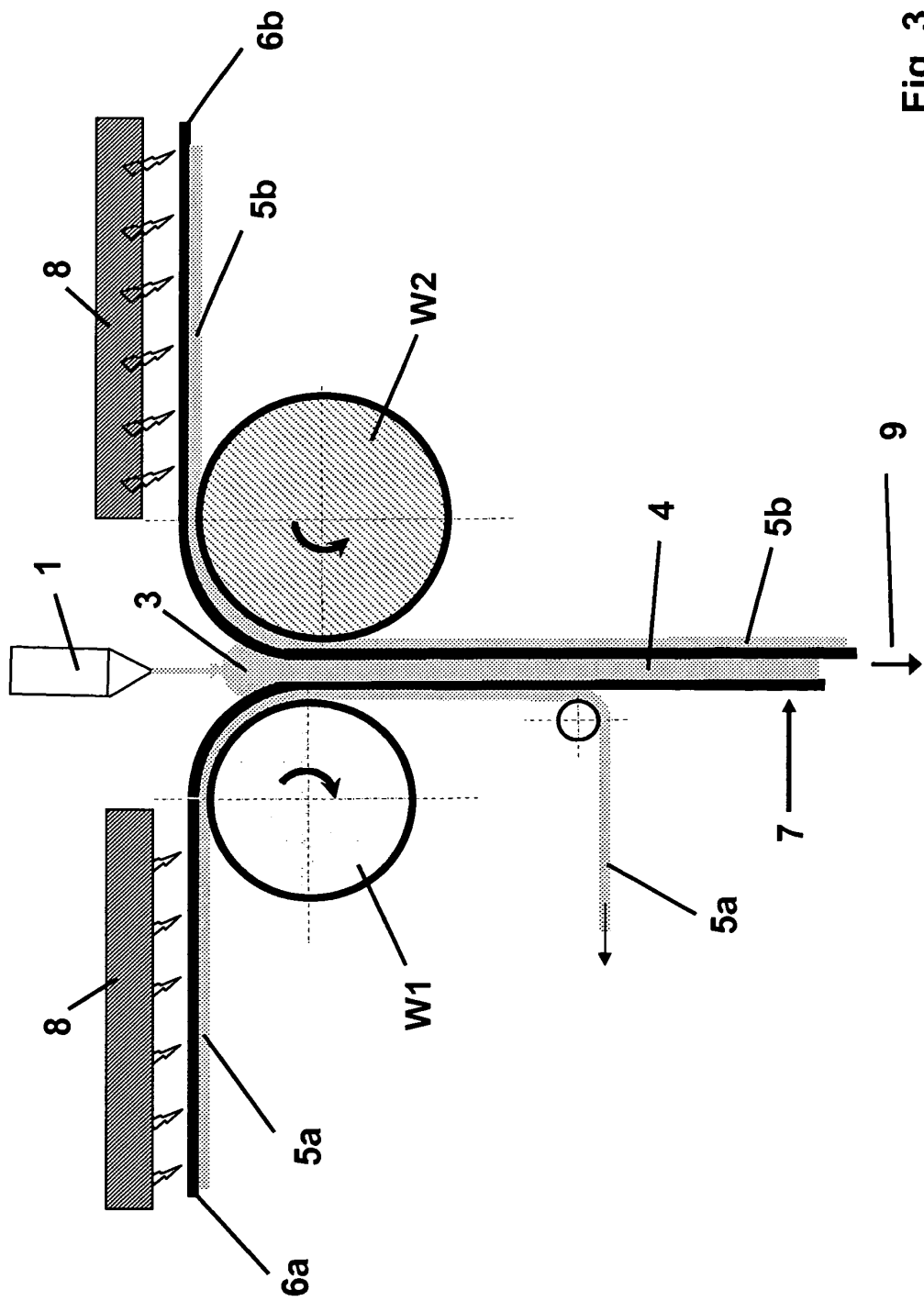


Fig. 3

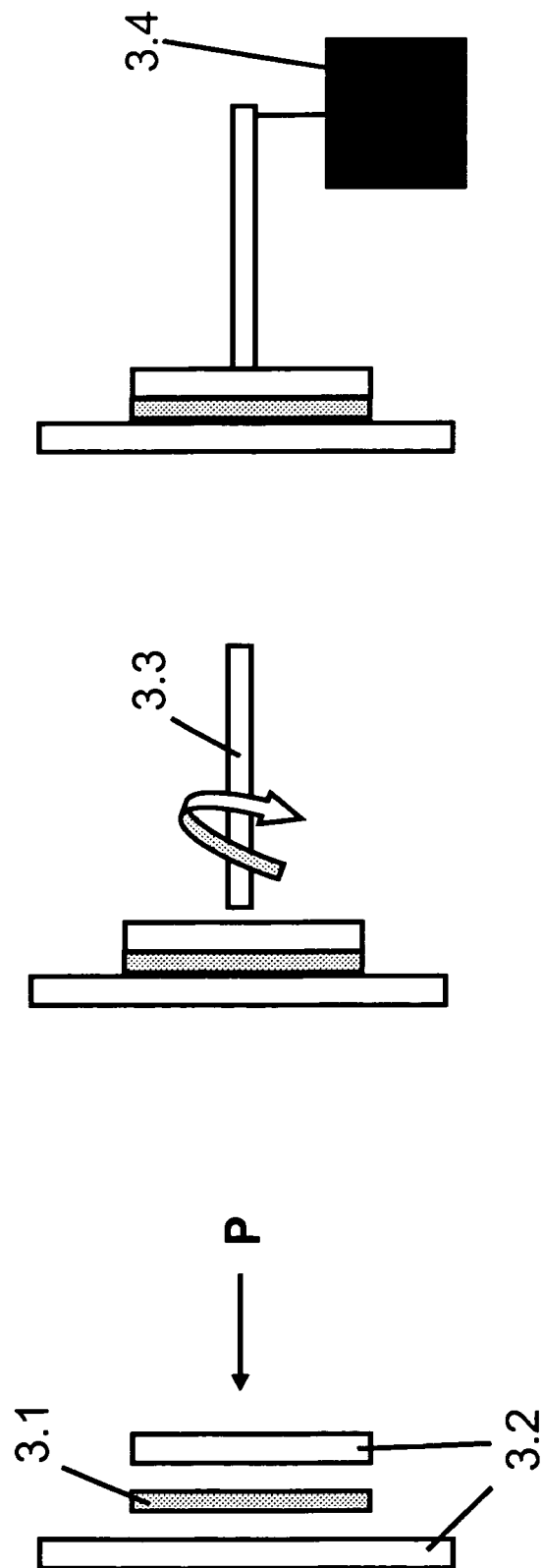


Fig. 4