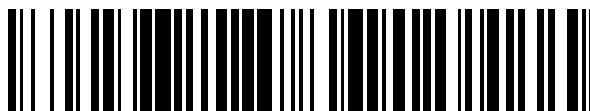


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 661**

51 Int. Cl.:
C09J 133/04 (2006.01)
C09J 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03006428 .1**
96 Fecha de presentación: **21.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1354927**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto, a base de poliacrilato, del tipo "hotmelt" (termofusible), así como su utilización**

30 Prioridad:
16.04.2002 DE 10216680

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

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

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

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 388 661 T3

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

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto, a base de poliacrilato, del tipo "hotmelt" (termofusible), así como su utilización

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto del tipo "hotmelt" a base de poliacrilato, así como su utilización para el recubrimiento de soportes para la obtención de bandas adhesivas por contacto de las más diferentes clases, en particular para bandas adhesivas por contacto "reposicionables" ("de quita y pon"), láminas protectoras poco adhesivas, bandas de doble cara para fijación, y
10 similares.

Para la utilización industrial y para la utilización para el consumo doméstico existe una continua necesidad de bandas adhesivas por contacto "reposicionables" o en general, bandas adhesivas por contacto que, después de la aplicación sobre el sustrato, no se levanten (o despeguen). Esto es deseable por ejemplo, en determinadas
15 adhesiones por las dos caras.

En el campo doméstico pueden aplicarse adhesiones de poliéster contra la pared con bandas adhesivas por contacto que son despegables. Para esta aplicación son necesarias masas adhesivas por contacto que tengan una relativa debilidad adhesiva, las cuales tampoco, durante un largo período de tiempo, deben generar ninguna fuerza adhesiva importante con el sustrato, para evitar daños en la pared (papel pintado). En el campo industrial se emplean, por ejemplo en la industria impresora, bandas adhesivas de doble cara para el pegado de placas flexibles de impresión sobre rodillos de acero (clichés, impresión flexo). En este caso, el impresor puede reposicionar en caso necesario el cliché, o después de terminar el empleo del mismo, éste se puede quitar fácilmente de la placa de impresión, porque de lo contrario, hay que recurrir a un costoso proceso de limpiado con disolvente de los restos de
20 masa adhesiva.
25

También los adhesivos de protección son otro clásico ejemplo de bandas adhesivas por contacto con poca pero constante fuerza adhesiva durante un largo período de tiempo. La lámina de protección puede también, después de la aplicación sobre el sustrato todavía fácilmente y sin daño alguno ser quitada. También aquí los restos de masa adhesiva por contacto son indeseables y deben eliminarse.
30

Debido a razones económicas y ecológicas, la tendencia general para la obtención de bandas adhesivas por contacto de toda clase, deriva hacia el procedimiento de termofusión, puesto que en este proceso está excluido completamente un codisolvente. Además el tiempo de producción se acorta porque las velocidades de recubrimiento son más rápidas.
35

Para cubrir la necesidad de masas adhesivas por contacto estables a la intemperie y a la temperatura así como a la oxidación, se emplean muy a menudo las masas adhesivas por contacto a base de acrilato. Estas están, la mayor parte de las veces, completamente saturadas y por lo tanto son inertes frente a la oxidación o a la reactividad de los dobles enlaces.
40

Las aplicaciones en fusión del acrilato ya son conocidas y han sido descritas desde hace mucho tiempo (patente holandesa 6 606 711 y 7 009 629). Para reducir las fuerzas adhesivas sobre los sustratos polares, como el acero, es ya conocido en el estado actual de la técnica añadir resinas no polares. Un efecto secundario no deseado de este método es a menudo la migración de estas resinas no compatibles, al interior de la masa adhesiva por contacto.
45

Los métodos más modernos emplean micropartículas en las masas adhesivas por contacto. Es conocido a partir de la patente US 5. 441. 810, el empleo de micropartículas que se dilatan por el calor; éstas se dilatan por efecto de la temperatura y de esta forma permiten una fácil eliminación del sustrato. Es desventajoso que antes de la eliminación de la masa adhesiva por contacto sea necesaria una elevación de la temperatura.
50

También han sido empleadas micropartículas pegajosas para aplicaciones adhesivas por contacto, como por ejemplo entre otras las descritas a partir de la patente US 4. 810. 763. En conexión con un procedimiento de "hotmelt" se han dado a conocer partículas pegajosas en la patente US 4. 049. 483.
55

La patente US 4. 735. 837 da conocer el empleo de microesferas elásticas o microbolas huecas para superficies adhesivas por contacto "reposicionables", en donde se forma una delgada capa de una substancia adhesiva fuertemente adhesiva con un alto "tack" ("pegajosidad") sobre una superficie fuertemente estructurada mediante las partes sobresalientes de las microbolas. Para la creación de este efecto es necesario una alta proporción de microbolas elásticas. Esta alta proporción de microbolas influye en gran manera sobre las propiedades del procesado posterior de la masa, de manera que la masa conocida a partir de la patente US 4. 735. 837 con una alta proporción de bolas no es apropiada para el procedimiento de "hotmelt". En el proceso convencional de recubrimiento con disolvente las micropartículas son llevadas a la superficie mediante la evaporación del disolvente con lo que la masa adhesiva por contacto en la superficie resulta fuertemente tupida y deja de tener pegajosidad.
60
65

La patente EP 0 315 072 A2 describe una capa de una masa adhesiva por contacto, que presenta por lo menos

sobre una superficie una capa distribuida regularmente, de partículas sólidas no pegajosas con un diámetro medio de 10 a 60 μm . Con ello, por lo menos la mitad de todas las partículas, están fuera de la superficie hasta una altura de por lo menos una cuarta parte del diámetro medio de las partículas. Una masa adhesiva de esta clase presenta una fuerza adhesiva por contacto muy pequeña, aunque aplicando después una presión se desarrolla rápidamente una alta fuerza adhesiva final.

Una masa adhesiva por contacto similar, que se caracteriza por la facilidad de reposición del sustrato pegado, se describe en la patente US 4. 556. 595. En este caso las partículas no pegajosas se caracterizan por un diámetro inferior al grueso de la capa adhesiva y como promedio, inferior a los 10 μm . Las partículas no pegajosas están distribuidas uniformemente sobre la superficie de la capa adhesiva por contacto o en parte respectivamente completamente incrustadas en la capa de la superficie de la capa adhesiva.

La invención tiene como finalidad resolver el problema de proporcionar una débil pero duradera masa adhesiva por contacto, de poliacrilato, pegajosa, la cual muestra poco o incluso ninguna tendencia a despegarse incluso sobre diferentes sustratos, e igualmente proporcionar un procedimiento para la obtención de dicha masa adhesiva por contacto, en la cual la fuerte resistencia del adhesivo por fusión por contacto no esté esencialmente perjudicada.

Para la solución de este problema está prevista según la invención, una masa adhesiva por contacto de poliacrilato según las reivindicaciones 1 - 6, la cual tiene un contenido en partículas no pegajosas con un diámetro promedio de 2 - 10 μm , en una proporción en peso de hasta un 15%, de preferencia hasta un 10%, con mayor preferencia hasta un 8%, referido a la masa total de polímero. Por la proporción de partículas no pegajosas no muestra la masa adhesiva por contacto de poliacrilato, según la invención, ninguna tendencia a despegarse, o en todo caso solamente muy poca.

El procedimiento según la invención para la fabricación de una masa adhesiva por contacto de poliacrilato con poca tendencia a despegarse, se caracteriza porque se efectúa una polimerización por radicales de una mezcla de monómeros que contiene ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus derivados, en solución, en presencia de partículas no pegajosas con un diámetro promedio de 2 - 10 μm en una proporción en peso de hasta un 15% referido a la masa de la mezcla de monómeros, y el polimerizado resultante que se encuentra en solución con las partículas no pegajosas, se concentra en una extrusora de concentrar, para lograr una masa adhesiva por contacto de poliacrilato procesable como "hotmelt".

El procedimiento según la invención hace posible la fabricación de una masa adhesiva por contacto de poliacrilato, homogénea, con poca tendencia a despegarse. La masa según la invención posee una buena resistencia al cizallamiento y se procesa como un "hotmelt".

De preferencia, se emplea la masa para el recubrimiento de soportes, en particular de láminas y tiras de láminas por el procedimiento de "hotmelt", y para la fabricación de tiras y láminas adhesivas por contacto.

La masa adhesiva por contacto por "hotmelt" puede aplicarse como una película de una o doble cara sobre un soporte. Con ello se obtienen bandas o láminas adhesivas por una cara, por ejemplo, láminas protectoras fácilmente despegables, que no dejan ningún residuo sobre la base, o bandas o láminas de doble cara, por ejemplo bandas adhesivas de fijación, para la fijación temporal de objetos sobre una base.

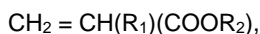
La invención comprende por lo tanto también láminas adhesivas por contacto las cuales constan de un soporte que está recubierto por una cara o por las dos caras con la masa adhesiva por contacto por "hotmelt" de poliacrilato, con un contenido en partículas no pegajosas con un diámetro medio de 2 - 10 μm con una proporción en peso de hasta un 15%. La forma de las láminas puede ser cualquiera, por ejemplo en forma de hojas o tiras o de bandas. En particular, las láminas recubiertas, enrolladas, pueden ser cortadas finalmente en rollos de bandas adhesivas por contacto.

Como partículas no pegajosas pueden emplearse ventajosamente esferas de PMMA, las cuales pueden adquirirse comercialmente. Dan buen resultado, por ejemplo, las esferas de la firma Nippon Shokubai con los nombres registrados de EPS-MA 1002®, y EPS-MA 1004® y EPS-MA 1010®. Junto a las esferas PMMA comercialmente adquiribles, pueden emplearse también las esferas convencionales de PMMA obtenidas mediante polimerización por emulsión. Estas se liberan antes del mezclado, de preferencia del disolvente. Además se pueden emplear también esferas reticuladas de PMMA en una versión particularmente preferida de la invención. Estas -como ya es conocido por el experto- pueden ser fácilmente reticuladas mediante la adición por ejemplo de (met)acrilatos difuncionales. Otro método para la obtención de partículas de PMMA es el proceso de molienda. En este caso, se tritura manifiestamente por ejemplo el granulado de PMMA, y a continuación se tamiza correspondientemente para ajustar el tamaño de partícula.

De manera sorprendente, se descubrió que una mezcla con partículas no pegajosas, en una proporción en peso relativamente pequeña, proporciona ventajosas propiedades, esencialmente en el sentido del objetivo de la invención.

Las masas adhesivas por contacto de acrilato según la invención, contienen de preferencia un polímero, compuesto de

(A) desde un 70 hasta un 99% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus derivados, con las siguientes unidades:



en donde R_1 es igual a H ó CH_3 , y R_2 es una cadena alquílica de 1 a 20 átomos de carbono; y

(B) desde un 1 hasta un 30% en peso de compuestos vinílicos con grupos funcionales, los cuales comprenden el anhídrido maleico, el estireno, los derivados del estireno, el acetato de vinilo, la acrilamida y/o los fotoiniciadores funcionalizados con dobles enlaces,

en donde la proporción en peso de los componentes poliméricos se completa hasta 100.

Para la polimerización se eligen los monómeros de manera que los polímeros resultantes pueden ser empleados a temperatura ambiente o a altas temperaturas como masas adhesivas por contacto, en particular, de manera que los polímeros resultantes poseen propiedades adhesivas en correspondencia al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" ("Manual de Tecnología de Adhesivos Sensibles a la Presión") de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

Para lograr una temperatura preferida de transición vítrea T_G de los polímeros, de $T_G \leq 10^\circ\text{C}$, en correspondencia a lo dicho anteriormente, los monómeros se eligen de preferencia, y la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se elige ventajosamente, de tal manera que según la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123), resulta el valor de T_G deseado para el polímero.

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

En donde n representa el número de monómeros empleados, w_n representa la proporción de masa del correspondiente monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$ representa la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero de los correspondientes monómeros n en grados K.

En una versión muy preferida, se emplean como acrilmonómeros o metacrilmonómeros (A), aquellos que consisten en ésteres del ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de carbono, de preferencia de 4 hasta 9 átomos de carbono. Ejemplos específicos, sin que esta enumeración pretenda ser una limitación, son por ejemplo el metacrilato, el metilmetacrilato, el etilacrilato, el n-butilacrilato, el n-butilmetacrilato, el n-pentilacrilato, el n-hexilacrilato, el n-heptilacrilato, el n-octilacrilato, el n-octilmetacrilato, el n-nonilacrilato, el laurilacrilato, el estearilacrilato, el behenilacrilato, y sus isómeros ramificados, como por ejemplo, el isobutilacrilato, el 2-etilhexilacrilato, el 2-etilhexilmetacrilato, el isooctilacrilato, el isooctilmetacrilato.

Otras clases de compuestos a emplear son los acrilatos monofuncionales, o respectivamente los metacrilatos de cicloalquilalcoholes puenteados, que constan por lo menos de 6 átomos de carbono. Los cicloalquilalcoholes pueden también ser substituidos, por ejemplo mediante grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, o ciano. Ejemplos específicos son por ejemplo el ciclohexilmetacrilato, el isobornilacrilato, el isobornilmetacrilato y el 3,5-dimetiladamantil acrilato.

En una versión, se emplean como monómeros (B), los que contienen grupos polares como el carboxilo, el ácido sulfónico y el ácido fosfónico, el hidroxilo, la lactama y la lactona, la amida N-substituida, la amina N-substituida, el carbamato, el epoxilo, el tiol, el éter, el alcoxilo, el ciano o similares.

Monómeros básicos moderados (B) son por ejemplo las amidas N,N-dialquilsustituidas, como por ejemplo la N,N-dimetilacrilamida, la N,N-dimetilmetilmetacrilamida, la N-terc.-butilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinillactama, el dimetilaminometilmetacrilato, el metilaminoetilacrilato, el dietilaminoetilmetacrilato, el dietilaminoetilacrilato, el N-metilolmetacrilamida, el N-(butoximetil)metacrilamida, la N-metilolacrilamida, la N-(etoximetil)acrilamida, la N-isopropilacrilamida, en donde esta enumeración no es excluyente.

Otros ejemplos preferidos para los monómeros (B) son el hidroxietilacrilato, el hidróxipropilacrilato, el hidroxietilmetacrilato, el hidróxipropilmetacrilato, el alilalcohol, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el ácido itacónico, el gliceridilmetacrilato, el fenoxietil acrilato, el fenoxietilmetacrilato, el 2-butoxietilmetacrilato, el 2-butoxietilacrilato, el cianoetilmetacrilato, el cianoetilacrilato, el glicerilmetacrilato, el 6-hidroxihexilmetacrilato, el ácido vinilacético el tetrahidrofurfurilacrilato, el ácido β -acrilolioxipropiónico, el ácido tricloroacrílico, el ácido fumárico, el ácido crotónico, el ácido aconítico, el ácido dimetilacrílico, en donde esta enumeración no es excluyente.

En otra versión muy preferida se emplean como monómeros (B), los vinilésteres, los viniléteres, los haluros de vinilo, los haluros de vinilideno, los compuestos de vinilo con ciclos y heterociclos aromáticos en la posición También pueden citarse aquí algunos ejemplos no excluyentes: el vinilacetato, la vinilformamida, la vinilpiridina, el etilviniléter, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno y el acrilonitrilo.

En otra versión preferida, se añaden como monómeros (B), compuestos que tienen una alta temperatura estática de transición vítrea. Como componentes son apropiados los compuestos aromáticos de vinilo como por ejemplo, el estireno, en donde de preferencia, los núcleos aromáticos constan de 4 a 18 átomos de carbono y también pueden contener heteroátomos. Ejemplos particularmente preferidos son la 4-vinilpiridina, la N-vinilftalimida, el metilestireno, el 3,4-dimetoxiestireno, el ácido 4-vinilbenzoico, el bencilacrilato, el bencilmetacrilato, el fenilacrilato, el fenilmetacrilato, el t-butilfenilacrilato, el t-butilfenilmetacrilato, el 4-bifenilacrilato y metacrilato, el 2-naftilacrilato y metacrilato, así como mezclas de dichos monómeros, en donde esta enumeración no es excluyente.

Además, en otra versión preferida se emplean como monómeros (B), fotoiniciadores con un enlace doble copolimerizable. Como fotoiniciadores son apropiados los fotoiniciadores Norrish I y II. Pueden citarse por ejemplo, el benzoinacrilato y una benzofenona acrilada de la firma UCB (Ebecryl P 36®. Esta enumeración no es completa. En principio pueden copolimerizarse todos los fotoiniciadores conocidos por el experto, que pueden reticular el polímero mediante un mecanismo de radicales con irradiación UV. Una vista general sobre posibles empleables fotoiniciadores que pueden ser funcionalizados con un doble enlace, están descritos en Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", ("Fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado: fundamentos y aplicaciones"), editorial Hanser, Munich 1995. Puede completarse con Carroy et al., en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints" ("Química y tecnología de UV y formulación EB para recubrimientos, tintas y pinturas"), Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, Londres.

Para la obtención de masas adhesivas por contacto de poli(met)acrilato, se efectúan ventajosamente polimerizaciones convencionales por radicales. Para las polimerizaciones por radicales, que se propagan, se prefiere emplear sistemas iniciadores que adicionalmente contienen otros iniciadores por radicales para la polimerización, en particular azo- o peroxo-iniciadores formadores de radicales, que se descomponen térmicamente. En principio, son apropiados sin embargo, todos los acrilatos corrientes habituales para el experto. La producción de radicales con un C central está descrita en Houben Weyl, Methoden der Organische Chemie, vol. E 19a, págs 60 – 147. Estos métodos se emplean de forma preferida, análogamente.

Ejemplos de fuentes de radicales son los peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Como algunos ejemplos no excluyentes de iniciadores radicales típicos, pueden citarse el peroxodisulfato de potasio, el dibenzoilperóxido, el cumolhidroperóxido, el ciclohexanonperóxido, el di-t-butilperóxido, el ácido azodiisobutironitrilo, el ciclohexilsulfonilacetilperóxido, el percarbonato de diisopropilo, el t-butilperoxoato, el benzpinacol. En una versión muy preferida se emplea como iniciador de radicales, el 1,1'-azo-bis-(nitrilo del ácido ciclohexancarboxílico) (Vazo 88™ de la firma DuPont) ó el azodiisobutironitrilo (AIBN).

Los pesos moleculares medios M_w de las masas adhesivas por contacto que se forman en la polimerización por radicales, se escogen con particular preferencia de tal forma que están en un margen entre 200.000 y 4.000.000 g/mol; especialmente para una amplia aplicación como adhesivos por contacto por fusión se obtienen masas adhesivas por contacto con pesos moleculares M_w medios de 600.000 hasta 800.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se efectúa mediante cromatografía de exclusión por tamaños (GPC) ó mediante espectrometría de masas de la matriz por desorción/-ionización apoyada por láser (MALDIMS).

La polimerización puede efectuarse substancialmente en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezcla con disolventes orgánicos y agua. Se pretende mantener la cantidad de disolvente empleada, lo más pequeña posible. Disolventes orgánicos apropiados son los alcanos puros (por ejemplo, el hexano, el heptano, el octano, el isooctano), los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, el benzol, el toluol, el xilol, los ésteres (por ejemplo el éster etílico del ácido acético, los ésteres propílico, butílico, o hexílico del ácido acético), los hidrocarburos halogenados (por ejemplo el clorobenceno), los alcanos (por ejemplo el metanol, el etanol, el etilenglicol, el etilenglicolmonometiléter) y los éteres (por ejemplo el dietiléter, el dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones acuosas de polimerización puede adicionarse con codisolventes hidrófilos miscibles en agua o hidrófilos, para garantizar que la mezcla de reacción durante la reacción de los monómeros está presente en forma de una fase homogénea. Ventajosamente, los codisolventes utilizables para la presente invención se escogen del siguiente grupo, formado por los alcoholes alifáticos, los glicoles, los éteres, los glicoléteres, las pirrolidinas, las N-alquilpirrolidinonas, las N-alquilpirrolidonas, los polietilenglicoles, los polipropilenglicoles, las amidas, los ácidos carboxílicos y las sales de los mismos, los ésteres, los organosulfuros, los sulfóxidos, las sulfonas, los derivados de los alcoholes, los derivados de los hidroxiéteres, los aminoalcoholes, las cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

La duración de la polimerización es —en función de la reacción y la temperatura— entre 4 y 72 horas. Cuanto más alta se puede escoger la temperatura de reacción, es decir, cuanto más alta es la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, tanto más pequeña puede escogerse la duración de la reacción.

Para la iniciación de la polimerización es esencial la aportación de calor para los iniciadores que se descomponen térmicamente. La polimerización puede iniciarse, para los iniciadores que se descomponen térmicamente mediante el calentamiento, desde 50 hasta 160 °C, según el tipo de iniciador.

Otro procedimiento ventajoso de obtención de las masas adhesivas por contacto de poliacrilato, es la polimerización aniónica. En este caso se emplean como medio de reacción de preferencia disolventes inertes, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o también hidrocarburos aromáticos.

El polímero activo está representado en este caso en general mediante la estructura $P_L(A)-Me$, en donde Me significa un metal del grupo I, como por ejemplo el litio, sodio o potasio, y $P_L(A)$ es un bloque de polímeros creciente, a partir del monómero A. La masa molar del polímero a obtener está controlada mediante la relación entre la concentración del iniciador y la concentración del monómero. Como iniciadores apropiados para la polimerización pueden citarse por ejemplo el n-propillitio, el n-butillitio, el sec-butillitio, el 2-naftillitio, el ciclohexillitio, o el octillitio, en donde esta enumeración no pretende ser completa. Además se conocen iniciadores a base de complejos de samario para la polimerización de acrilatos ("Macromoléculas", 1995, 28, 7886), los cuales son aplicables en este caso.

Además, se pueden emplear también iniciadores difuncionales, como por ejemplo el 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano ó el 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. Se pueden emplear igualmente coiniadores. Coiniadores apropiados son entre otros, los haluros de litio, los óxidos de metal alcalino, o los compuestos de alquilaluminio. En una versión muy preferida de los ligandos y coiniadores se escogen de tal forma que los monómeros de acrilato, como por ejemplo el n-butilacrilato y el 2-etilhexilacrilato pueden ser polimerizados directamente y no deben generarse en el polímero mediante una transesterificación con el correspondiente alcohol.

Para la obtención de masas adhesivas por contacto de poliacrilato con una estrecha distribución de pesos moleculares, son apropiados también los métodos controlados de polimerización por radicales. Para la polimerización se emplea entonces de preferencia, un reactivo de control que tiene la forma general:



en donde R y R¹ son iguales o, independientemente entre sí, representan

- radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, ramificados y sin ramificar, radicales alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono, radicales alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono;
- radicales alcoxilo de 1 a 18 átomos de carbono;
- radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono substituidos con por lo menos un grupo OH, o un átomo de halógeno o un sililéter; radicales alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; radicales alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono;
- radicales hetero-alquilo de 2 a 18 átomos de carbono con por lo menos un átomo de O y/o un grupo NR* en la cadena de carbonos, en donde R* puede ser un radical cualquiera (en particular un radical orgánico);
- con por lo menos un grupo éster, un grupo amino, un grupo carbonato, un grupo ciano, un grupo isociano y/o un grupo epóxido
- y/o con radicales alquilo de 1 a 18 átomos de carbono substituidos con azufre, radicales alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono, radicales alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono;
- radicales cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono;
- radicales arilo de 6 a 18 átomos de carbono o radicales bencilo;
- hidrógeno

Los reactivos de control del tipo (I) constan de preferencia de los siguientes compuestos limitados:

Se prefieren los átomos de halógeno F, Cl, Br ó I, y con más preferencia el Cl y el Br. Como radicales alquilo, alquenilo y alquinilo en los diferentes substituyentes, son magníficamente apropiadas las cadenas lineales así como también las cadenas ramificadas.

Ejemplos de radicales alquilo, los cuales contienen de 1 a 18 átomos de carbono, son el metilo, el etilo, el propilo, el isopropilo, el butilo, el isobutilo, el t-butilo, el pentilo, el 2-pentilo, el hexilo, el heptilo, el octilo, el 2-etilhexilo, el t-octilo, el nonilo, el decilo, el undecilo, el tridecilo, el tetradecilo, el hexadecilo y el octadecilo.

Ejemplos de radicales alqueno con 3 a 18 átomos de carbono son el propenilo, el 2-butenilo, el 3-butenilo, el isobutenilo, el n-2,4-pentadienilo, el 3-metil-2-butenilo, el n-2-octenilo, el n-2-dodecenilo, el isododecenilo, y el oleilo.

Ejemplos de alquinilo con 3 a 18 átomos de carbono son el propenilo, el 2-butenilo, el 3-butenilo, el n-2-octenilo y el n-2-octadecenilo.

Ejemplos para radicales alquilo hidroxisustituídos son el hidroxipropilo, el hidroxibutilo o el hidroxihexilo.

Ejemplos de radicales alquilo halogenosustituídos son el diclorobutilo, el monobromobutilo o el triclorohexilo.

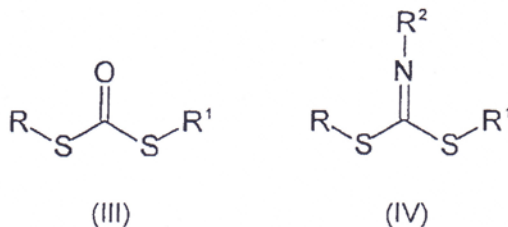
Un radical heteroalquilo de 2 a 18 átomos de carbono apropiado con por lo menos un átomo de O en la cadena de carbonos, es por ejemplo el $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Como radicales cicloalquilo de 3 a 12 átomos de carbono sirven por ejemplo el ciclopropilo, el ciclopentilo, el ciclohexilo, o el trimetilciclohexilo.

Como radicales arilo de 6 a 18 átomos de carbono sirven por ejemplo el fenilo, el naftilo, el bencilo, el 4-terc-butilbencilo u otros fenilsustituídos como por ejemplo el etilo, el tolueno, el xilol, el mesitileno, el isopropilbenceno, el diclorobenceno o el bromotolueno.

Las presentes enumeraciones sirven solamente como ejemplos de los grupos de compuestos en cuestión, y no pretenden ser completas.

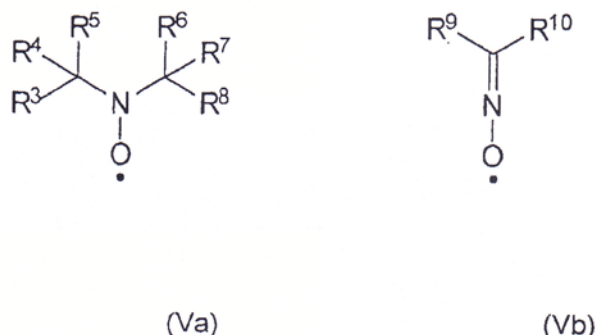
Además, pueden emplearse también compuestos de los siguientes tipos como reactivos de control:



en donde R^2 igualmente independientemente de R y R^1 puede ser escogido del grupo mencionado más arriba para los radicales.

En el "proceso RAFT" convencional, la polimerización se efectúa la mayor parte de las veces sólo en pequeñas reacciones (WO 98/01478 A1), con el fin de obtener distribuciones de pesos moleculares lo más estrechas posible. Mediante estas pequeñas reacciones se pueden emplear estos polímeros pero no como masas adhesivas por contacto y en particular no como adhesivos por contacto en fusión, puesto que una gran proporción de monómeros residuales influye negativamente sobre las propiedades técnicas adhesivas, y dichos monómeros residuales en el proceso de concentración impurifican el reciclado del disolvente y las correspondientes bandas autoadhesivas muestran un muy alto desprendimiento de gases. Para solventar esta desventaja de las pequeñas reacciones se inicia varias veces la polimerización con un método particularmente preferido.

Como otros métodos controlados de polimerización por radicales, pueden efectuarse polimerizaciones controladas con nitróxido. Para la estabilización de los radicales se emplean de manera más favorable, nitróxidos del tipo (Va) ó (Vb):



en donde R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, independientemente entre sí, significan los siguientes compuestos o átomos:

- i) halógenos, como por ejemplo el cloro, el bromo o el yodo
- ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 hasta 20 átomos de carbono, los cuales pueden ser saturados, no saturados o aromáticos,
- iii) ésteres -COOR¹¹, alcóxidos -OR¹² y sus fosfonatos -PO(OR¹³)₂,

en donde R¹¹, R¹² ó R¹³ representan radicales del grupo ii).

Los compuestos (Va) ó (Vb) pueden estar unidos también a cadenas de polímeros de cualquier clase (principalmente en el sentido de que por lo menos uno de los radicales más arriba citados representa una de dichas cadenas poliméricas).

Con mayor preferencia se emplean como reguladores de control para la polimerización de los compuestos del tipo:

2, 2, 5, 5-tetrametil-1- pirrolidiniloxilo (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimina-PROXYL, 3- aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL

- 2, 2, 6, 6-tetrametil-1-piperidiniloxi pirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2, 2, 6, 6-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo
- N-terc.- butil-1-fenil-2-metil propil nitróxido
- N-terc.- butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitróxido
- N-terc.- butil-1- dietilfosfeno-2,2-dimetil propil nitróxido
- N-terc.- butil-1- dibencilfosfeno-2,2-dimetil propil nitróxido
- N-(1-fenil-2- metil propil)-1-dietilfosfeno-1-metil etil nitróxido
- di-t-butilnitróxido
- difenilnitróxido
- t-butil-t-amil nitróxido

La patente US 4. 581. 429 A da a conocer un procedimiento controlado de polimerización por radicales el cual como iniciador emplea un compuesto de fórmula R^R"N-O-Y, en donde Y es una especie de radical libre, que puede polimerizar monómeros no saturados. Las reacciones son en general reacciones pequeñas. Es particularmente problemática la polimerización de acrilatos, la cual transcurre con muy pequeño rendimiento y muy pequeñas masas molares. La patente WO 98/13392 A1 describe compuestos alcoxiamina de cadena abierta, los cuales presentan una muestra de sustitución simétrica. La patente EP 735 052 A1 da a conocer un procedimiento para la obtención de elastómeros termoplásticos con estrechas distribuciones de masas molares. La patente WO 96/24620 A1 describe un procedimiento de polimerización en el cual se emplean compuestos de radicales muy especiales como por ejemplo los nitróxidos conteniendo fósforo, basados en la imidazolidina. La patente WO 98/44008 A1 da a conocer nitroxilos especiales basados en las morfolinás, las piperazinonas y las piperazindionas. La patente DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones controladas por radicales. Otros desarrollos correspondientes de las alcoxiaminas o respectivamente de los correspondientes nitróxidos libres mejoran la eficacia para la obtención de los poliácrlatos (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society ("Contribución a la Junta General de Socios de la American Chemical Society"), primavera de 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting ("Contribución a la IUPAC Congreso Mundial de Polímeros") 1998, Gold Coast)).

Como otros métodos de polimerización controlada, se puede emplear de manera ventajosa para la síntesis de las masas adhesivas por contacto de poliácrlato, la polimerización por radicales por transferencia atómica (ATRP), en donde como iniciadores se emplean de preferencia haluros secundarios o terciarios de preferencia monofuncionales, o difuncionales y para la separación del (de los) haluro(s) se emplean complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag, ó Au (patentes EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las diferentes posibilidades de la ATRP están además descritas en los documentos US 5. 945. 491 A, US 5. 854. 364 A y US 5. 789. 487 A.

La mezcla con las esferas de PMMA tiene lugar en una versión de particular preferencia del procedimiento, en solución o ya antes de la polimerización con los monómeros. El experto puede seguir a este respecto, las técnicas habituales para el mezclado de los polímeros.

Para el procedimiento de obtención es necesario eliminar el disolvente de la masa adhesiva por contacto. En este caso, pueden emplearse en principio todos los procedimientos conocidos por el experto. Un procedimiento muy preferido es la concentración mediante una extrusora de un helicoide o de doble helicoide. Los dos helicoides de la extrusora de doble helicoide pueden moverse en el mismo sentido o en sentido contrario. El disolvente o el agua se separan por destilación, de preferencia mediante varias etapas de vacío. Además, según la temperatura de destilación del disolvente se efectúa un contracalentado. La proporción de disolvente residual es de preferencia <

1% , con mayor preferencia < 0,5% y con la mayor preferencia < 0,2%. El "hotmelt" se procesa a partir de la masa fundida. La concentración tiene lugar en una versión preferida del procedimiento, en presencia de adición de partículas de PMMA.

- 5 En otra versión procedimiento según la invención, se añaden bolas de PMMA como substancia sólida para el adhesivo por contacto por fusión. El mezclado y homogeneización de las bolas de PMMA en el adhesivo por contacto por fusión, puede efectuarse también en una extrusionadora.

10 La masa adhesiva por contacto puede adicionalmente contener como mínimo un reticulador del polímero, de preferencia escogido entre el grupo formado por los acrilatos multifuncionales, los isocianatos o los epóxidos. La adición del reticulador es opcional y se regula según la finalidad exacta de empleo. Para la obtención de bandas adhesivas se añaden los reticuladores, por ejemplo opcionalmente después de la polimerización de la masa de acrilato y antes de la aplicación sobre un soporte. Ya son conocidos en principio los reticuladores apropiados según el estado actual de la técnica. Como reticuladores pueden emplearse por ejemplo, los SR 610, PETIA, PETA,

15 Ebecryl 11 y otros acrilatos, isocianatos y epóxidos multifuncionales bien conocidos por el experto.

En otra versión de la invención, las masas adhesivas por contacto de poliacrilato pueden mezclarse juntamente con resinas. Como resinas a añadir para dar pegajosidad, pueden emplearse sin excepción todas las resinas adhesivas previamente conocidas y descritas en la literatura. Pueden citarse como representantes las resinas de pineno, de indeno y de colofonia, sus derivados y sales desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas de terpeno y las resinas de terpenofenol así como las resinas de hidrocarburos de 5, 9 y otros átomos de carbono. Pueden emplearse cualesquiera combinaciones de estas y otras resinas, para ajustar como se desee las propiedades de la masa adhesiva resultante. En general se pueden emplear con los correspondientes poliacrilatos todas las resinas compatibles (solubles), en particular deben mencionarse todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, las resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, las resinas de hidrocarburos hidrogenados, las resinas funcionales de hidrocarburos así como las resinas naturales. Debe hacerse mención expresa del "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" ("Manual de tecnología de los adhesivos sensibles a la presión") de Donatas Sacas (van Nostrand, 1989). como representación del conocimiento actual.

20

25

30

De preferencia, la masa adhesiva por contacto de poliacrilato según la invención, contiene adicionalmente como mínimo una resina compatible con el poliacrilato.

Pueden añadirse además también plastificantes, diferentes substancias de relleno y agentes para protección contra el envejecimiento, por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes para la protección contra la luz.

35

Para la reticulación con luz UV pueden añadirse a las masas adhesivas por contacto de poliacrilato, fotoiniciadores absorbedores de la luz UV. Fotoiniciadores de utilidad que pueden emplearse muy bien, son los éteres de benzoína como el metiléter de benzoína y el isopropiléter de benzoína, las acetofenonas substituidas como por ejemplo la 2,2-dietoxiacetofenona (que puede adquirirse como Irgacure 651® de la firma Ciba Geigy®, 2,2- dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, □-cetoles substituidos como por ejemplo la 2-metoxi-2-hidróxipropionfenona, cloruros de sulfonilo aromáticos, como el cloruro de 2-naftilsulfonilo, y las oximas fotoactivas como por ejemplo la 1-fenil-1,2-propanol-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

40

45

Los fotoiniciadores más arriba citados y otros que pueden emplearse, y otros del tipo Norrish I ó Norrish II, pueden contener los siguientes radicales: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoílfosfinóxido, metiltiofenilmorfolinocetona, aminocetona, azobenzoina, tioxantona, hexarilbisimidazol, triazina o fluorenona, en donde cada uno de estos radicales puede ser adicionalmente substituido con uno o más átomos de halógeno y/o uno o más grupos alquilalcoxilo y/o uno o más grupos amino o grupos hidroxilo. Puede citarse Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications" ("Fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado. Fundamentos y aplicaciones"), Editorial Hanser, Munich, 1995, para tener una visión representativa. Para completar, puede emplearse Carroy et al., en "Chemistry and Technology of UV y EB Formulation for Coatings, Inks and Paints" ("Química y tecnología de UV y formulación de EB para recubrimientos, tintas y pinturas"), Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, Londres.

50

55

La invención comprende además el empleo de la masa "hotmelt" de poliacrilato descrita anteriormente en la presente para el recubrimiento de los más diferentes soportes, en particular de láminas y tiras de láminas con el procedimiento de "hotmelt" para la obtención de artículos adhesivos por contacto. La masa adhesiva por contacto puede ser aplicada como una película de una o de dos caras sobre un soporte, de manera que se obtienen láminas, bandas y similares, adhesivas por contacto por una cara o por las dos caras. Las aplicaciones preferidas comprenden las láminas de protección adhesivas por una cara y las bandas adhesivas de fijación por las dos caras.

60

Las masas adhesivas por contacto de acrilato mezcladas pueden aplicarse de manera habitual como "hotmelt" sobre un soporte (BOPP, PET, napa, PVC, espuma) o sobre un papel de separación (glasina, HDPE, LDPE), y a

continuación se reticulan para aumentar la cohesión. Las masas adhesivas pueden ser reticuladas térmicamente, con luz UV ó con radiación de ionización.

Para la reticulación con UV, se irradia mediante una corta exposición a la radiación ultravioleta en un margen de longitud de onda de 200 hasta 400 nm, según el fotoiniciador de UV empleado, en particular utilizando una lámpara de mercurio de alta presión o de media presión con una potencia de 80 a 240 W/cm. La intensidad de la irradiación se adecúa al correspondiente rendimiento cuantitativo del fotoiniciador de UV y al grado de reticulación a ajustar.

Además es posible reticular la masa adhesiva por contacto de poliacrilato, con rayos de electrones. Los dispositivos típicos de irradiación que pueden emplearse son los sistemas catódicos lineales, los sistema con escáner o respectivamente los sistemas de cátodos en segmentos, en tanto se trate de un acelerador de rayos de electrones. Una detallada descripción del actual estado de la técnica y los parámetros de procedimientos más importantes se encuentran en Skelhorne, Electron Beam Processing ("Procesado de los haces de electrones"), en Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints ("Química y tecnología de los rayos UV y formulación de EB para recubrimientos, tintas y pinturas"), volumen 1, 1991, SITA, Londres. Las tensiones de aceleración típicas están en el margen entre 50 kv y 500 kv, de preferencia entre 80 kv y 300 kv. Las dosis de dispersión aplicadas están entre 5 y 150 kGy, en particular entre 20 y 100 kGy.

Las bandas adhesivas por contacto obtenidas de esta forma se pueden obtener en un proceso de "hotmelt", inclusive el recubrimiento por toberas, y no muestran ninguna o casi ninguna tendencia al despegado sobre diferentes sustratos, y en concentraciones no demasiado pequeñas de bolas de PMMA a partir de un 3% en peso, de preferencia a partir de un 5% en peso, muestran una capacidad de corte claramente mejor.

Sorprendentemente se pudo comprobar que la viscosidad del fluido del proceso de "hotmelt" no cambiaba por la adición de partículas, de manera que el procesado habitual del "hotmelt" y el recubrimiento pueden ser mantenidos inalterables. Experimentalmente se encontró un cambio de la viscosidad del fluido mediante el mezclado con partículas no pegajosas, la cual viscosidad fue siempre más pequeña del 5% comparada con la viscosidad del fluido del poliacrilato original.

Las fuerzas adhesivas sobre diferentes sustratos disminuyeron por el contrario mediante la adición de partículas, de manera que el nivel de la fuerza adhesiva puede ser ajustada mediante la proporción de bolas de PMMA. Además, la capacidad de cortado de las masas adhesivas por contacto con un alto "tack", mejora con este proceso.

Con las bandas adhesivas por contacto recubiertas con las masas adhesivas de "hotmelt" obtenidas según este procedimiento, dichas bandas adhesivas no poseen ninguna tendencia al despegado o bien la poseen claramente reducida.

A continuación se representa e ilustra la invención con más detalle a la vista de diversos ejemplos. Se compararán cada vez con ejemplos comparativos sin partículas no pegajosas.

Experimentos

Se emplearon los siguientes métodos de ensayo para evaluar las propiedades técnicas de adhesión de las masas adhesivas por contacto obtenidas.

Métodos de ensayo

Resistencia al cizallamiento (ensayo A)

Se aplicó una tira de 13 mm de ancho de la banda adhesiva después de que se hubiera forrado con una lámina de aluminio, sobre una superficie de acero lisa, la cual había sido limpiada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación fue de 20 x 13 mm (longitud x ancho). A continuación se prensó la banda adhesiva con una presión de compresión de 2 kilos, cuatro veces, sobre el soporte de acero. A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg en la cinta adhesiva. Los tiempos de cizallamiento medidos están expresados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Ensayo de la fuerza adhesiva a 180°

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva por contacto de acrilato revestida sobre un poliéster, se aplicó sobre una placa de acero. La tira adhesiva por contacto se prensó dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. La banda adhesiva se separó a continuación enseguida con 300 mm/minuto y un ángulo de 180° del sustrato. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Para las mediciones sobre el sustrato de PE, se emplearon solamente placas nuevas. Los resultados de la medición están expresados en N/cm y se calcula la media de tres mediciones. Todas las mediciones fueron efectuadas a temperatura ambiente bajo condiciones climatizadas. Para los valores después de 72 horas se procedió análogamente, solamente con la

diferencia de que la banda adhesiva por contacto se dejó bajo las condiciones climatizadas durante 72 horas sobre el sustrato (acero ó PE).

Reología (ensayo C)

5 Las mediciones se efectuaron con el aparato Dynamic Stress Rheometer de la firma Rheometrics. Se efectuó un barrido de la frecuencia a 130 °C desde 0,1 hasta 100 rad/s. Todos los experimentos se efectuaron con una colocación paralela de las placas.

Cromatografía de permeación sobre gel GPC (Ensayo D)

10 La determinación del peso molecular medio M_w y la polidispersibilidad PD se efectuó mediante cromatografía de permeación sobre gel. Como eluyente se empleó el THF con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se efectuó a 25 °C. Como precolumna se empleó la PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplearon las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³, así como 10⁵ y 10⁶, cada vez con ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras fue de 4 g/litro y la cantidad de flujo de 1,0 ml por minuto. La medición se efectuó frente a un estándar de PMMA.

Obtención de las muestras

Ejemplo 1

20 Para las polimerizaciones por radicales se cargó un reactor de vidrio convencional de 2 litros con 8 g de ácido acrílico, 4 g de MSA, 194 g de n-butilacrilato, 194 g de 2-etilhexilacrilato, y 300 g de acetona/isopropanol (97: 3). Después de 45 minutos de pasar nitrógeno, agitando, el reactor se calentó a 58 °C y se añadieron 0,2 g de Vazo 67® (firma DuPont). A continuación se calentó el baño externo de calefacción a 75 °C y la reacción se efectuó de forma constante a esta temperatura exterior. Después de una hora de reacción se añadieron de nuevo 0,2 g de Vazo 67. Después de 3 y 6 horas se diluyó cada vez con 150 g de la mezcla de acetona/isopropanol. Para la reducción de los iniciadores de radicales se añadieron después de 8 horas y después de 10 horas, cada vez, 0,4 g de Perkadox 16® (firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpió después de 22 horas de reacción, y se enfrió a temperatura ambiente. Las masas adhesivas se liberaron a continuación del disolvente y se efectuó un recubrimiento mediante tobera como "hotmelt" sobre PET (23 μ m, con Fluko-Primer).

25 La masa adhesiva por contacto se reticuló con 30 kGy de ESH y se ensayó según el método de ensayo A y B. Para la reología (método de ensayo C) se preparó una muestra sin reticular de aproximadamente 1 mm de grueso. Del poliacrilato en solución se efectuó una GPC y con la misma se determinó la distribución de pesos moleculares.

Ejemplo 2

30 Se procedió análogamente al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 28 g de ácido acrílico, 60 g de ácido metacrílico y 312 g de 2-etilhexilacrilato. Las cantidades de disolvente y de iniciador se mantuvieron. Para el endurecimiento se trató el poliacrilato puro sobre el soporte de poliéster con una dosis de 30 kGy. Para el análisis se emplearon los métodos de ensayo A y B. Para la reología (método de ensayo C) se preparó una muestra sin reticular aproximadamente de 1 mm de grueso.

Ejemplo 3

35 Se procedió análogamente al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 40 g de ácido acrílico y 360 g de 2-etilhexilacrilato. Las cantidades de disolvente y de iniciador se mantuvieron. El polímero se aplicó sobre el soporte de poliéster como "hotmelt" y se endureció con una dosis de 20 kGy de ES. Para el análisis se emplearon los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 4

40 Se procedió de manera análoga al ejemplo 1. Para la polimerizaciones se emplearon 8 g de ácido acrílico, 348 g de 2-etilhexilacrilato, 40 g de metilacrilato y 4 g de MSA. Las cantidades de disolvente y de iniciador se mantuvieron. El polímero se aplicó sobre un soporte de poliéster como un "hotmelt" y se endureció con una dosis de 50 kGy de ES. Para el análisis se emplearon los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 1 Resina

45 El polímero del ejemplo 1 se mezcló con 0,5 partes en peso de SR 610® (Sartomer, firma Cray Valley) y 20 partes en peso de Norsolen M 1080® (firma Cray Valley), y se endureció sobre el soporte de poliéster como "hotmelt" con una dosis de 50 kGy de ES. Para el análisis se emplearon los métodos A y B.

65

Obtención de las mezclas de bolas de PMMA

Como bolas de PMMA se emplearon micropartículas de la firma Nippon Shokubai. Nombres del producto: EPSMA 1002® (2 µm >); EPS-MA 1004® (4µm >); EPS-MA 1010® (10µm >).

5

Ejemplo 1 II

100 g (referidos a la proporción de sólidos) del polímero en solución del ejemplo 1 se mezclaron con 6 gramos de bolas PMMM EPS-MA 1002 ® con fuerte agitación. Después de eliminar el disolvente en la estufa de secaje a 120°C, se obtuvo el "hotmelt". El adhesivo por contacto por fusión en caliente se aplicó a continuación mediante una tobera de fusión Pröls. La temperatura de recubrimiento fue de 150 °C. Se recubrió una lámina PET con una velocidad de 20 m/minuto. El ancho de la rendija de la tobera fue de 200 µm. Después del recubrimiento, la masa aplicada de masa adhesiva por contacto sobre el papel de separación, fue de 50 g/m². Para el recubrimiento se aplicó una presión de 6 bars sobre la tobera de fusión, para que la masa adhesiva por contacto fundida pudiera ser comprimida a través de la tobera.

15

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH y se ensayó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 1 II (in situ)

20

Se procedió análogamente al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 8 g de ácido acrílico, 4 g de MSA, 194 g de n-butilacrilato, 194 g de 2-etilhexilacrilato, 24 g de bolas PMMA EPS-MA 1002® y 300 g de acetona/isopropanol (97: 3). Después de eliminar el disolvente en la estufa de secaje a 120 °C, se procesó el "hotmelt". El adhesivo por contacto por fusión se recubrió mediante una tobera de difusión Pröls. La temperatura de recubrimiento fue de 150 °C. Se recubrió con una velocidad de 20 m/minuto sobre una lámina de PET. El ancho de la rendija de la tobera fue de 200 µm. Después del recubrimiento la masa aplicada de masa adhesiva por contacto sobre el papel de separación fue de 50 g/m². Para el recubrimiento se aplicó una presión de 6 bars sobre la tobera de fusión, con el fin de de que la masa adhesiva por contacto en fusión pudiera ser comprimida a través de la tobera. La masa adhesiva por contacto ser reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH y se analizó mediante los métodos de ensayo A y B. El poliacrilato se filtró mediante una GPC y a continuación se determinó la distribución de pesos moleculares

25

30

Ejemplo 1 IV

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 1, se mezclaron con 6 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 111.

35

La masa adhesiva por contacto ser retículo con una dosis de 30 kGy de ESH, y a continuación se analizó según los métodos de ensayo A y B. Para la reología (método de ensayo C) se preparó una muestra sin reticular de aproximadamente 1 mm de grueso.

40

Ejemplo 1 IV (in situ)

Se procedió análogamente al ejemplo 1. Para la polimerización se emplearon 8 g de ácido acrílico, 4 g de MSA, 194 g de n-butilacrilato, 194 g de 2-etilhexilacrilato, 24 g de bolas de PMMA EPS-MA 1004® y 300 g de acetona/isopropanol (97 : 3). Después de eliminar el disolvente en la estufa de secaje a 120 °C, el adhesivo por contacto en fusión se aplicó como recubrimiento por "hotmelt" mediante una tobera de fusión Pröls. La temperatura de recubrimiento fue de 150 °C. Se recubrió con una velocidad de 20 m/minuto sobre una lámina de PET. El ancho de la rendija de la tobera fue de 200 µm. Después del recubrimiento, la masa aplicada de la masa adhesiva por contacto, sobre el papel de separación fue de 50 g/m². Para el recubrimiento se aplicó una presión de 6 bars sobre la tobera de fusión, con el fin de de que la masa adhesiva por contacto en fusión pudiera ser comprimida a través de la tobera.

45

50

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH y se analizó mediante los métodos de ensayo A y B. El poliacrilato se filtró mediante una GPC y a continuación se determinó la distribución de pesos moleculares.

55

Ejemplo 1 X

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 1, se mezclaron con 6 g de bolas PMMA EPS-MA 1010 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 111.

60

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 1 % 3

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 1, se mezclaron con 3 g de bolas PMMA EPS-MA 1010 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 111.

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 1% 12

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 1, se mezclaron con 12 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 111.

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 2 IV

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 2, se mezclaron con 6 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 111.

La masa adhesiva por contacto se reticuló con una dosis de 30 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B. Para la reología (método de ensayo C) se preparó una muestra sin reticular de aproximadamente 1 mm de grueso.

Ejemplo 3 IV

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 3, se mezclaron con 6 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 1 II.

La masa adhesiva por contacto ser reticuló con una dosis de 20 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 4 IV

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 4, se mezclaron con 6 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 1 II.

La masa adhesiva por contacto ser reticuló con una dosis de 50 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 1 Resina % 12

100 g (referidos a la proporción de sustancia sólida) del polímero en solución del ejemplo 1, se mezclaron con 12 g de bolas PMMA EPS-MA 1004 ® con fuerte agitación. Después de la eliminación del disolvente se procedió análogamente al ejemplo 1 II.

La masa adhesiva por contacto ser retículo con una dosis de 50 kGy de ESH, y se analizó según los métodos de ensayo A y B.

La finalidad de esta invención es la preparación de un "hotmelt" de acrilato con poca o ninguna tendencia a despegarse. Para comprobar el efecto de las bolas de PMMA, se prepararon en primer lugar los poliácridatos puros sin adición. Para esta finalidad se polimerizaron convencionalmente diferentes poliácridatos con propiedades adhesivas por contacto en un reactor de vidrio de 2 litros o en un reactor de acero de 200 litros. Los correspondientes polímeros están relacionados en la tabla 1:

Tabla 1: polímeros

Tabla 1					
Ejemplo	AS[%]	2-EHA[%]	n-BuA[%]	MA[%]	MSA[%]
1	2	48,5	48,5	0	1
2	7	78	0	15	0
3	10	90	0	0	0
4	2	87	0	10	1

Los ejemplos 1 y 4 contienen poca cantidad de comonomeros polares como por ejemplo el ácido acrílico, y por esta causa son relativamente blandos. Por el contrario, los ejemplos 2 y 3 son relativamente polares y se emplean de preferencia como productos resistentes al cizallamiento sin una alta fuerza adhesiva así como sin mezcla de resina.

El ejemplo 1 se mezcla a continuación opcionalmente con 0,5 partes en peso de SR 610® (reticulador) y 20 partes en peso de Norsolene M 1080® (tabla 2).

Tabla 2. Ejemplo comparativo 1 resina (composición)

Tabla 2			
		Partes en peso	
Ejemplo	Ejemplo	SR610®	Norsolene M 1080®
1 Resina	1	0,5	20

Para la comprobación de los datos técnicos de adhesión del ejemplo 1, resina 1, 2, 3, y 4, se aplicaron las masas adhesivas sobre un soporte estándar de poliéster con 50 g/m², y para aumentar la cohesión, se reticularon con rayos de electrones (ES). Para dictaminar la tendencia al despegado se efectuó la medición de la adhesividad a 180°. El ensayo se efectuó tanto sobre acero (superficie polar) como también sobre PE (superficie no polar).

La medición de la fuerza adhesiva se efectuó inmediatamente y después de 72 horas. Para completar, se determinó igualmente la cohesión por medio de la medición del cizallamiento. Los resultados del ensayo técnico de adhesividad están resumidos en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados del ensayo (ejemplos comparativos)

Tabla 3						
Ejemplo	Dosis de ESH	Acero KK Inmediatamente [N/cm]	Acero KK 72 horas [N/cm]	PE KK Inmediatamente [N/cm]	PE KK 72 horas [N/cm]	SSZ RT 10 N [minutos]
1	30 kGy	4,6	6,9	1,9	2,7	7520
2	30 kGy	3,9	7,2	0,7	2,0	10000+
3	20 kGy	3,8	7,0	0,9	2,1	10000+
4	50 kGy	4,5	7,3	1,8	2,6	8245
1 resina	50 kGy	5,8	6,7	2,5	3,8	10000+

KK = fuerza adhesiva
 SSZ = duración del cizallamiento
 RT = temperatura ambiente
 PE = polietileno

A partir de la tabla 3 puede deducirse que todas las masas adhesivas por contacto de acrilato mostradas tienen una tendencia a despegarse. En todos los casos, la fuerza adhesiva sobre el acero aumenta drásticamente en comparación tanto inmediatamente después de la aplicación como después de transcurridas 72 horas. El efecto es algo menos pronunciado en la variante de la mezcla con resina. Un cuadro semejante se muestra para las adhesiones sobre el sustrato de PE (polietileno). Puesto que la superficie es muy no polar y los poliacrilatos son relativamente polares, las fuerzas de adhesión son aquí de un significativo pequeño nivel. Además, se muestra aquí después de 72 horas una clara tendencia a la fluidez y un aumento de las fuerzas de adhesión. Este efecto aparece particularmente intenso en los poliacrilatos 2 y 3 que son muy duros y resistentes al cizallamiento, dado que estos necesitan un largo tiempo para fluir. Las fuerzas de adhesión más altas se logran con el compuesto mezclado con resina, de resina 1. La resistencia al cizallamiento es en todos los casos relativamente alta (a temperatura ambiente), en donde solamente los poliacrilatos 1 y 4 no alcanzan los 10000 minutos de límite con 1 kg de fuerza de cizallamiento.

Los efectos de las mezclas con PMMA se investigan a continuación. En primer lugar se preparan diferentes mezclas con distintas proporciones en peso de bolas de PMMA. Se emplearon las bolas de PMMA de la firma Nippon Shokubal EPS-MA 1002®, EPS-MA 1004® y EPS-MA 1010®. Las mezclas preparadas están relacionadas en la tabla 4.

Tabla 4: ejemplos según la invención (composición)

Tabla 4			
Ejemplo	Ejemplo base	Ø en µm de las bolas de PMMA	Proporción en peso de las bolas de PMMA
1II	1	2	6 %
1 IV	1	4	6 %
1 X	1	10	6 %
1% 3	1	4	3 %
1 % 12	1	4	12 %

2 IV	2	4	6 %
3 IV	3	4	6 %
4 IV	4	4	6 %
1 Resina % 12	1 Resina	4	12 %

Los ejemplos (mezclas) relacionados en la tabla 4 se prepararon convencionalmente en solución. Las mezclas son todas turbias. Para la comparación se prepararon los ejemplos 1 II y 1 IV con una nueva metódica. Antes de la polimerización estaban presentes los monómeros, el disolvente y las correspondientes cantidades de bolas de PMMA, se agitó y se inertizó con gas nitrógeno y se empezó la polimerización por analogía al ejemplo 1. Después de 22 horas de reacción se interrumpieron las polimerizaciones, y se investigaron los poliácridatos en una GPC, eliminando previamente por filtración las bolas de PMMA homogéneamente distribuidas. Las mediciones de la GPC no mostraron ninguna diferencia en los pesos moleculares medios así como en la polidispersidad del material en comparación con la polimerización sin PMMA. Con ello se demostró que las bolas de PMMA no influyeron en la polimerización (por ejemplo como reguladores) y tampoco necesitaron añadirse más tarde, lo cual aumentaría el coste. Finalmente es también posible añadiéndolas simplemente como sustancia sólida con la subsiguiente mezcla en el mezclador.

Además, los ejemplos demuestran que las bolas conteniendo PMMA pueden ser recubiertas por la masa fundida y con ello pueden ser procesadas en el proceso de "hotmelt". Las pruebas relacionadas en la tabla 4 deben investigar en primer lugar la influencia del tamaño de las bolas de PMMA y su cantidad, en la sustancia adhesiva por contacto. Con las mezclas restantes debe garantizarse que la proposición debe transferirse también a los diferentes adhesivos por contacto.

Antes de que las mezclas de bolas de PMMA sean investigadas desde el punto de vista técnico intensivo se efectúan algunas pruebas reológicas ejemplares para la viscosidad del flujo. La viscosidad del flujo es un factor limitante para el proceso de "hotmelt" y no debería aumentar mediante las bolas de PMMA. La viscosidad del flujo se determinó a una temperatura típica de procesamiento de 130 °C.

En las figuras 1 y 2 están representados gráficamente los resultados; en ellos se muestra:

Figura 1: la viscosidad del flujo a 130° medida en un margen entre 0,1 y 100 rad/segundo. Ejemplos 1 y 1 IV.

Figura 2: la viscosidad del flujo a 130° medida en un margen entre 0,1 y 100 rad/segundo. Ejemplos 2 y 2 IV.

De las figuras 1 y 2 puede deducirse que las viscosidades de flujo no están influenciadas negativamente por las bolas de PMMA. Más bien la viscosidad del flujo está respecto a las masas adhesivas por contacto de acrilato mezcladas con las bolas de PMMA, algo por debajo de la viscosidad del flujo original. Con ello, la mezcla con las bolas de PMMA no influye la capacidad de procesamiento del "hotmelt". Los recubrimientos con las muestras mediante la tobera de "hotmelt" muestran además que las bolas de PMMA no coagulan ni provocan flóculos, los cuales podrían estorbar de nuevo el procedimiento. Con ello las mezclas de adhesivo por contacto de acrilato con PMMA son completamente capaces de aplicarse como "hotmelt".

Los efectos técnicos adhesivos fueron investigados a continuación en los recubrimientos de las muestras por la masa fundida. Análogamente a los polímeros de base 1, 2, 3, 4, y resina 1 se recubrieron con 50 g/m² y se reticularon sobre el soporte estándar de poliéster con idénticas dosis de ESH con el fin de aumentar la cohesión. Los resultados de las pruebas técnicas de adhesión están representados en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados del ensayo (ejemplos según la invención)

Tabla 5						
Ejemplo	Dosis de ESH	KK-acero Inmediatamente [N/cm]	KK-acero 72 horas [N/cm]	KK-PE Inmediatamente [N/cm]	KK-PE 72 horas [N/cm]	SSZ RT 10N [minutos]
1 IM HAUSE / KST.	30 kGy	2,4	2,6	1,0	1,1	10000+
1 IV	30 kGy	2,5	2,5	1,0	1,2	10000+
1 X	30 kGy	2,5	2,7	0,9	1,0	10000+
1 % 3	30 kGy	3,0	3,0	1,0	1,2	10000+
1 % 12	30 kGy	2,1	2,1	0,5	0,5	10000+
2 IV	30 kGy	2,5	2,7	0,6	0,7	10000+
3 IV	20 kGy	2,6	2,4	0,7	0,7	10000+
4 IV	50 kGy	2,9	3,0	0,8	1,0	10000+
Resina 1 % 12	50 kGy	4,7	4,9	1,9	2,0	10000+

45

5 Cuando se comparan los resultados de la tabla 3 con los de la tabla 5, se observan que mediante la adición de bolas de PPMA, la fuerza adhesiva, tanto sobre acero, como sobre PE, desciende claramente. Para ello en casi todos los casos, la tendencia al despegado es muy pequeña o casi ya no existe. La comparación de los ejemplos 1 II, 1 IV y 1 X muestra que el tamaño de las bolas de PMMA con la misma proporción en peso no tiene una gran influencia. Los valores de la fuerza adhesiva para el acero y el PE están todas en el marco del error de medida al mismo nivel. Por el contrario la proporción tiene una influencia algo mayor. Si se compara 1 IV con el 1% 3 y el 1% 12, se puede comprobar que con una cantidad creciente de bolas de PMMA, la fuerza adhesiva sobre acero y sobre PE disminuye. La tendencia al despegado es en todos los casos pequeña. Una imagen similar se obtiene para los ejemplos 2 IV, 3 IV y 4 IV. También para las variantes de mezclas con resina, la 1 resina % 12 dió una fuerza adhesiva disminuida sobre el acero y el PE, aunque los valores estaban todavía por encima de los poliacrilatos sin adición de resina. También para la 1 resina % 12 se midió una tendencia muy pequeña al despegado. Una comparación de los tiempos de cizallamiento da una cohesión algo superior para los ejemplos 1 y 4. Obviamente las bolas de PMMA dispersan algo mejor las tensiones internas de la masa adhesiva durante el ensayo de cizallamiento y los tiempos de cizallamiento aumentan. Un interesante aspecto secundario de la adición de bolas de PMMA.

15 Además se cortaron o respectivamente se troquelaron con diferentes cuchillas, muestras de bandas adhesivas por contacto. En este caso se comprobó que en el caso de los poliacrilatos mezclados con PMM, después del cortado permanecía adherida una cantidad significativamente más pequeña de masa adhesiva por contacto en la cuchilla, de forma que se facilitaba claramente el proceso del cortado de los rollos de bandas de adhesivo por contacto.

20 La adición de bolas de PMMA a los poliacrilatos actúa en resumen disminuyendo la fuerza adhesiva sobre el acero y el polietileno. Sin embargo disminuye claramente la tendencia al despegado típica de los poliacrilatos o incluso se elimina del todo. El mismo resultado se encontró para una mezcla de poliacrilato-resina. Junto a las resinas pueden todavía añadirse otros aditivos que habitualmente se añaden a las masas adhesivas por contacto. Junto a los plastificantes, fotoiniciadores y substancias de relleno, son también posibles agentes para la protección contra el envejecimiento. Pruebas del cortado con masas adhesivas por contacto de acrilato con un alto "tack" (alta proporción de resina, adición de plastificantes), han mostrado que con una alta proporción de bolas de PMMA (> 6%) las masas adhesivas se pueden cortar significativamente mejor. Estas masas adhesivas no se despegan tan de prisa sobre la cuchilla de manera que el comportamiento al cortado -particularmente en las paradas de la cuchilla con el subsiguiente arranque- mejora significativamente; otro aspecto positivo de las bolas de PMMA.

REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva por contacto a base de poliacrilato con una pequeña tendencia o ninguna tendencia al despegado, caracterizada por un contenido de partículas no pegajosas mezcladas con la masa adhesiva por contacto a base de poliacrilato, que tienen un diámetro medio de 2-10 μm , en una proporción en peso de hasta un 15% referido a la masa total del polímero.
2. Masa adhesiva por contacto según la reivindicación 1, caracterizada porque, la proporción en peso es de hasta un 10% en peso.
3. Masa adhesiva por contacto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque, las partículas de PMMA no pegajosas, son bolas.
4. Masa adhesiva por contacto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque, la masa adhesiva por contacto es un polímero:
- (A) que contiene desde un 70 hasta un 99% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus derivados con las siguientes unidades
- $$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$$
- en donde R es igual a H ó CH_3 y R_2 es una cadena alquílica de 1 a 20 átomos de carbono; y
- (B) que contiene desde un 1 hasta un 30% en peso de compuestos de vinilo con grupos funcionales que comprenden el anhídrido maleico, el estireno, los derivados de estireno, el acetato de vinilo, la acrilamida y/o fotoiniciadores funcionalizados con dobles enlaces, en donde la proporción en peso del componente polímero se completa hasta 100.
5. Masa adhesiva por contacto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque, por lo menos contiene adicionalmente un reticulador del polímero.
6. Masa adhesiva por contacto según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque, por lo menos contiene adicionalmente una resina compatible con el poliacrilato.
7. Procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto de poliacrilato según una de las reivindicaciones 1 a 6 mediante polimerización por radicales de un ácido acrílico y/o de un ácido metacrílico y/o de sus derivados que contienen una mezcla de monómeros en solución, caracterizado porque, la polimerización tiene lugar en presencia de partículas no pegajosas con un diámetro medio de 2 - 10 μm con una proporción en peso de hasta un 15% referido a la masa de la mezcla de monómeros, y que el polimerizado que se encuentra en solución con las partículas no pegajosas se concentra en una extrusionadora de concentración para obtener la masa adhesiva por contacto de poliacrilato.
8. Empleo de la masa de poliacrilato según una de las reivindicaciones 1 a 6, para el recubrimiento de soportes con el procedimiento de "hotmelt" para la obtención de tiras y láminas adhesivas por contacto.
9. Empleo según la reivindicación 8, en donde la masa adhesiva por contacto es aplicada sobre un soporte como una película de una cara o doble cara, en particular para láminas de protección adhesivas por una cara y bandas adhesivas para fijación de doble cara.
10. Empleo según la reivindicación 8 ó 9, en donde las tiras o láminas adhesivas por contacto, se cortan después del recubrimiento, en rollos de bandas adhesivas por contacto.
11. Un artículo de adhesión por contacto, recubierto con una masa adhesiva por contacto de poliacrilato, el cual comprende un soporte, el cual está recubierto por una o por las dos caras con una masa adhesiva por contacto de poliacrilato, caracterizado por un contenido en partículas no pegajosas, con un diámetro medio de 2 - 10 μm en una proporción en peso de hasta un 15% de masa adhesiva por contacto.

Figura 1

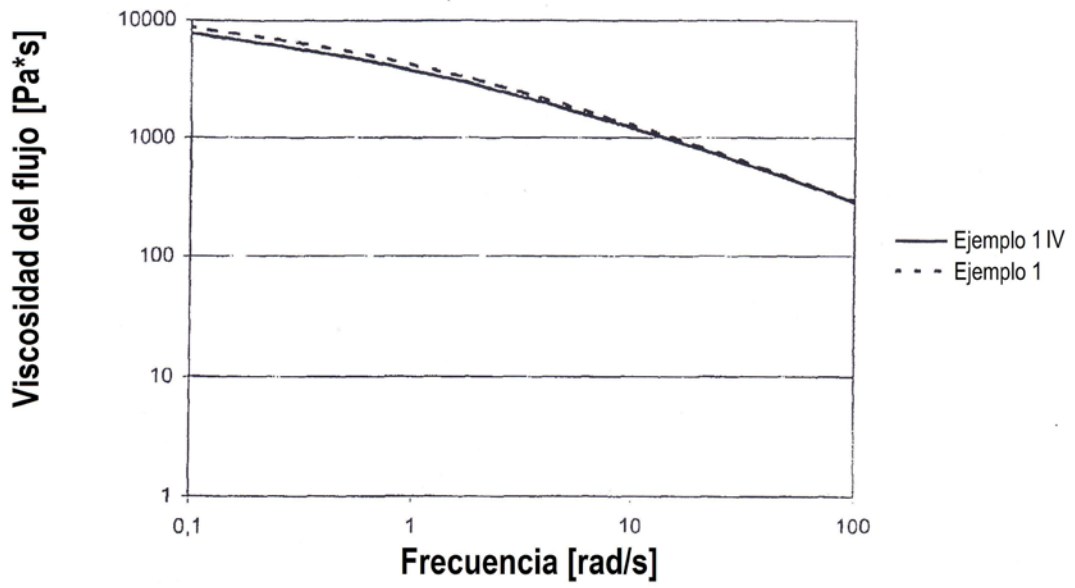


Figura 2

