

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 013**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C09J 133/02 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009 E 09176081 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2192148**

54 Título: **Poliacrilatos termorreticulables y método para prepararlos**

30 Prioridad:

26.11.2008 DE 102008059050

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2013

73 Titular/es:

**TESA AG (100.0%)
KST. 9500 - BF.645, QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**PRENZEL, ALEXANDER;
GRITTNER, NORBERT;
HANSEN, SVEN y
ZÖLLNER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 398 013 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliacrilatos termorreticulables y método para prepararlos

5 La presente invención se refiere a un método para la reticulación térmica de polímeros, sobre todo de poliacrilatos, así como de polímeros termorreticulables o termorreticulados preparados según él.

10 Para aplicaciones industriales de gran calidad, también especialmente como masas adhesivas, autoadherentes o selladoras, se usan, entre otros, poliacrilatos, porque han dado buen resultado, teniendo en cuenta las crecientes exigencias en estos sectores.

15 Así, las masas adhesivas deben tener una buena pegajosidad ("tack"), pero también deben satisfacer elevadas exigencias por lo que respecta a la resistencia al cizallamiento. Además tienen que ser fáciles de procesar, sobre todo deben ser muy adecuadas para aplicarlas sobre materiales soporte. Esto se consigue especialmente mediante poliacrilatos de alto peso molecular y elevada polaridad, reticulados a continuación de manera eficiente. Además los poliacrilatos se pueden preparar de forma que sean transparentes y estables a la intemperie.

20 Del estado técnico es conocida desde hace mucho tiempo la reticulación térmica de las masas de poliacrilato que pueden emplearse en solución o dispersión para aplicar recubrimientos, por ejemplo como adhesivos de contacto, soportes viscoelásticos o masas termoselladoras. En general se añade el reticulante térmico – p.ej. un isocianato multifuncional, un quelato metálico o un epóxido multifuncional – a la solución de un correspondiente poliacrilato provisto de grupos funcionales, se aplica sobre la superficie de un sustrato con la ayuda de una cuchilla o barra extensora y luego se seca. Entonces se evaporan los diluyentes – o sea disolventes orgánicos o agua en el caso de dispersiones – y el poliacrilato se reticula debidamente. La reticulación es muy importante para los recubrimientos, porque les confiere suficiente cohesión y resistencia térmica. Sin reticular, los recubrimientos serían demasiado blandos o se disgregarían incluso a baja presión. Para obtener un buen recubrimiento hay que tener en cuenta el "potlife" (tiempo de aplicación durante el cual el sistema es manejable), que puede ser muy distinto según el sistema de reticulación. Si es corto, el reticulante ya ha reaccionado en la solución de poliacrilato y ésta ya se encuentra algo reticulada (parcial o totalmente gelificada), por lo cual ya no puede aplicarse uniformemente.

30 El proceso tecnológico de elaboración de masas autoadhesivas sigue desarrollándose, sobre todo por motivos de protección medioambiental. Las exigencias medioambientales cada vez más restrictivas y el incremento del precio de los disolventes obligan a eliminarlos del proceso de fabricación de polímeros en la mayor medida posible. Así, en la industria tienen una importancia creciente los procesos de fusión (también llamados procesos de termofusión o "hotmelt") con técnicas de aplicación exentas de disolvente para la elaboración de polímeros, sobre todo de masas autoadhesivas. Para ello se trabaja con masas poliméricas fusibles, es decir, masas poliméricas que a temperaturas elevadas pasan a un estado fluido sin descomponerse. Estas masas pueden procesarse de manera excelente en estado fundido. En desarrollos posteriores de este proceso también se puede llevar a cabo una preparación libre de disolventes o con poco disolvente.

40 El procesamiento de masas termofusibles acrílicas mediante extrusión reactiva es, por ejemplo, objeto de la patente EP 1 293 547 A1. El proceso ahí presentado comprende las siguientes etapas:

- composición de una masa autoadhesiva acrílica termofusible y otra sustancia química, que respectivamente contengan grupos funcionales capaces de producir una reacción de acoplamiento entre ambas;
- 45 – tratamiento de la mezcla en un reactor, a unas condiciones específicas; y
- transferencia de la masa autoadhesiva así tratada a una unidad de recubrimiento y aplicación en estado fundido sobre un material soporte.

50 La introducción de la tecnología de termofusión plantea crecientes exigencias a las masas adhesivas. En concreto las masas fusibles de poliacrilato antes mencionadas (otras denominaciones: "hotmelts de poliacrilato", "hotmelts de acrilato") son objeto de intensas investigaciones para su mejora. La reticulación térmica durante la aplicación de masas de poliacrilato en estado fundido, aunque tiene ventajas, no es hasta la fecha un proceso muy generalizado.

55 Hasta hoy los hotmelts acrílicos se reticulan principalmente mediante métodos radioquímicos (radiación UV, curado por radiación electrónica [EBC]). Sin embargo este procedimiento tiene varios inconvenientes:

- en caso de reticulación por radiación UV solo pueden endurecerse capas transparentes (permeables) al UV,
- en caso de reticulación por radiación electrónica (reticulación o curado por radiación electrónica, también EBC) los rayos de electrones solo penetran a una profundidad limitada, que depende de la densidad del material irradiado y de la tensión de aceleración,
- 60 – en ambos métodos citados las capas curadas presentan un perfil de reticulación y la capa autoadhesiva no se reticula homogéneamente.

65 La capa autoadhesiva debe ser relativamente delgada para obtener capas bien reticuladas. El espesor irradiable varía en función de la densidad, de la tensión de aceleración (EBC) y de la longitud de onda activa (UV), pero siempre es muy limitado. Por lo tanto no se pueden reticular a fondo capas de cualquier espesor y de ningún modo

homogéneamente.

En el estado técnico también se conocen algunos métodos de reticulación térmica de hotmelts acrílicos. En este caso se añade un reticulante a la fusión acrílica antes de la aplicación, luego se conforma y se bobina en rollos.

En la patente EP 0 752 435 A1 se describe una reticulación térmica directa de masas acrílicas termofusibles que contienen grupos NCO reactivos. Los isocianatos empleados, libres de agentes bloqueantes, en especial isocianatos con impedimento estérico y dimerizados, requieren condiciones de reticulación muy drásticas y por consiguiente su adecuada implementación técnica resulta problemática. En las condiciones de procesamiento a partir de la fusión, el procedimiento descrito en la patente EP 0 752 435 A1 produce una reticulación muy rápida y bastante extensa, lo cual dificulta la aplicación de la masa, sobre todo para el recubrimiento de materiales soporte. En concreto no se pueden obtener capas adhesivas muy homogéneas, como las que se necesitan para muchas aplicaciones técnicas de cintas adhesivas.

La patente EP 1 978 069 A1 describe un sistema reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos con grupos funcionales capaces de producir reacciones de acoplamiento con grupos epoxi, en el cual el reticulante comprende al menos una sustancia que contiene grupos epoxi y también al menos un acelerante que actúa a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliacrilato.

El uso de isocianatos bloqueados forma parte asimismo del estado técnico, pero tiene como desventaja la liberación de grupos bloqueantes o de fragmentos que influyen negativamente en las propiedades técnicas de adherencia. Como ejemplo cabe citar la patente US 4,524,104 A. Ahí se describen adhesivos termofusibles acrílicos que pueden reticularse con poliisocianatos bloqueados, utilizando cicloamidinas o sus sales como catalizador. En este sistema el inevitable catalizador, por un lado, pero también, sobre todo, el HCN, el fenol o la caprolactama que se desprende pueden afectar mucho las propiedades del producto. Además esta variante también requiere a menudo condiciones drásticas para la liberación de los grupos reactivos. Hasta la fecha no se conoce ningún uso del producto y además no parece interesante. En la patente US 6,340,719 B1 también se describen mono o poliisocianatos bloqueados que se introducen en el poliacrilato mediante un enlace doble. En este caso también surgen los problemas mencionados arriba y en ningún caso se evita la posibilidad de desbloqueo al procesar la fusión, pues, debido al enlace con la cadena polimérica, una reacción de los grupos funcionales isocianato liberados puede provocar una reticulación y por tanto la gelificación.

La patente DE 10 2004 044 086 A1 describe un método para la reticulación térmica de hotmelts acrílicos, en el cual un copolímero acrílico funcionalizado exento de disolvente, que después de añadirle un reticulante termorreactivo tiene un tiempo de aplicación suficientemente largo para realizar una composición, un transporte y un recubrimiento, se extiende, preferiblemente mediante un proceso de laminación, sobre una capa en forma de cinta de otro material, especialmente sobre un material soporte o capa de masa adhesiva en forma de cinta y luego tras el recubrimiento se reticula en condiciones suaves, hasta alcanzar una cohesión suficiente para cintas autoadhesivas. La desventaja de este método es que la reactividad del reticulante (isocianato) predetermina el tiempo de aplicación disponible y el grado de reticulación. Cuando se usan isocianatos, éstos ya reaccionan en parte durante la adición y según qué sistema el tiempo libre de gelificación puede ser muy corto. Una masa con un alto contenido de grupos funcionales como hidroxilo o ácido carboxílico no se puede aplicar formando un recubrimiento de suficiente calidad. Como consecuencia se obtendría una capa estriada llena de partículas gelificadas, es decir de aspecto inhomogéneo.

Otro problema es la limitación del grado de reticulación alcanzable. Si se desea aumentar el grado de reticulación añadiendo mayor cantidad de reticulante, el empleo de isocianatos multifuncionales tiene inconvenientes. La masa reaccionaría demasiado rápidamente y, en caso de tenerlo, solo podría extenderse con un tiempo de aplicación muy bajo y por consiguiente a una velocidad de recubrimiento muy elevada, lo cual incrementaría la problemática de su aspecto inhomogéneo.

La patente DE 100 08 841 A1 describe poliacrilatos adecuados para reticulación térmica en una mezcla polimérica que contiene grupos protectores terc-butoxicarbonilo (BOC), un fotoiniciador catiónico y un isocianato y/o epóxido bifuncional. Además se describe un método para preparar poliacrilatos reticulados, que consiste en proteger primero los polímeros reticulables mediante la introducción de grupos terc-butoxicarbonilo y reticular luego los poliacrilatos después de desprotegerlos por tratamiento térmico. La introducción de los grupos protectores sirve para evitar la reacción de reticulación que se pretende efectuar posteriormente, cuando en las etapas tempranas del proceso ya hay temperaturas elevadas, como por ejemplo en el caso del proceso de termofusión. La protección sirve en este momento para evitar la reacción de reticulación, pero también todas las demás reacciones concurrentes que pueden atacar los grupos funcionales desprotegidos del polímero procesado, sobre todo sus grupos hidroxilo.

La desventaja del proceso ahí presentado es que los grupos reactivos deben liberarse por radiación UV después de efectuar el recubrimiento. En este caso los inconvenientes para la reticulación térmica son los mismos que se han mencionado arriba respecto a la reticulación inducida por radiación (radiación UV). Además se desprende isobuteno, que es inflamable.

La patente EP 1 317 499 A describe un método para reticular poliacrilatos mediante una reticulación epoxídica

5 iniciada por UV, según el cual los poliacrilatos son funcionalizados con grupos adecuados durante la polimerización. El método ofrece ventajas en cuanto a la resistencia al cizallamiento de los poliacrilatos reticulados, en comparación con los mecanismos de reticulación convencionales, sobre todo con la reticulación electrónica. En este documento se describe el empleo de compuestos oxigenados di o multifuncionales, sobre todo de epóxidos o alcoholes, como reactivos de reticulación de poliacrilatos funcionalizados, particularmente para adhesivos termofusibles acrílicos funcionalizados.

Como la reticulación es iniciada por radiación UV, ahí también se manifiestan los inconvenientes ya citados.

10 En la patente EP 1 323 802 B1 se describen oxazolinas para reticular poliacrilatos de base acuosa y en la patente JP 2006124640 A la incorporación de estas funcionalidades en la cadena polimérica como grupos reactivos. Las oxazolinas se caracterizan por su solubilidad en agua, por su selectividad química – p.ej., incluso en presencia de grupos hidroxilo solo reaccionan con ácidos carboxílicos, tioles o aminas – y sobre todo por su gran reactividad a partir de 80°C; por consiguiente no son en general apropiadas para un proceso de termofusión, ya que la fusión y por tanto la temperatura de trabajo es superior a 80°C y produciría una gelificación antes de realizar el recubrimiento o durante su formación.

20 Por consiguiente, para el especialista había pocas posibilidades de aplicación a sistemas hotmelt, debido a la gran reactividad a temperaturas elevadas.

Además, de la patente DE 2012809 se conoce un proceso para preparar materiales macromoleculares reticulados que lleven grupos éster y amida de ácido carboxílico, en el cual se calientan polioxazolinas junto con compuestos que contienen grupos carboxilo y poseen un peso molecular de al menos 600.

25 En el contexto de los compuestos de bis-oxazolina empleados como reticulantes también cabe mencionar la patente JP 2001 288437 A.

30 La presente invención tiene por objeto hacer posible una reticulación térmica de polímeros procesados en estado fundido (“hotmelts poliméricos”), para lo cual debe disponerse de un tiempo de aplicación suficientemente largo (“potlife”), sobre todo comparado con el potlife de los sistemas de reticulación térmica conocidos para los respectivos hotmelts poliméricos. Para ello hay que poder renunciar al uso de grupos protectores, que, dado el caso, deberían eliminarse de nuevo por radiación actínica u otros métodos, y de compuestos volátiles que luego permanecen en el producto y se evaporan. Además el grado de reticulación de la masa de poliacrilato debe poder ajustarse a un nivel deseado, sin menoscabar las ventajas de la realización del proceso.

35 Sorprendentemente se encontró que un reticulante que comprende una sustancia con al menos dos grupos elegidos respectivamente entre un grupo 2-oxazolino, 3-oxazolino o 4-oxazolino resolvía de manera excelente los objetivos mencionados. La sustancia en sí constituye ventajosamente el reticulante. De manera especialmente ventajosa se usan sustancias cuyo punto de fusión exceda en al menos 10°C la temperatura de procesamiento de la fusión del poliacrilato y que con preferencia se disuelvan y/o mezclen lenta pero homogéneamente en el polímero fundido.

40 Así pues, la presente invención se refiere a un método para preparar polímeros homogéneamente reticulados,
 – en el cual se añade al menos un reticulante a un polímero fundido,
 – en el cual el polímero fundido se sigue procesando, incluyendo un recubrimiento sobre un material soporte,
 45 – durante el cual se efectúa una reacción de reticulación térmica mediante el reticulante y al menos una parte de la misma tiene lugar tras el proceso a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero, de manera que
 – el reticulante comprende al menos un compuesto bifuncional en que ambos grupos funcionales son grupos oxazolino, y
 50 – el polímero presenta grupos funcionales capaces de reaccionar a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero con oxazolinas, según una reacción de acoplamiento tipo reticulación térmica.

Otro desarrollo del método de la presente invención se caracteriza porque la reacción de reticulación tiene lugar, al menos parcialmente, a la temperatura ambiente.

55 En el caso de los polímeros reticulables se trata preferentemente de poliacrilatos. De aquí en adelante, en el marco de la presente invención, la expresión “poliacrilato” comprende poliacrilatos puros, polimetacrilatos, copolímeros de monómeros de acrilato y/o de metacrilato y dado el caso de otros comonómeros, así como mezclas poliméricas que contienen poliacrilatos, polimetacrilatos y/o copolímeros de monómeros de acrilato y/o de metacrilato y, si es preciso, de otros comonómeros.

60 A los polímeros fundidos se les pueden agregar otros aditivos, como por ejemplo resinas taquificantes (véase más abajo). El método según la presente invención es excelente para la reticulación térmica de polímeros como base de masas autoadhesivas muy homogéneas.

65 El método según la presente invención comprende la aplicación del polímero fundido como recubrimiento sobre un

material soporte, de modo que el proceso posterior también se puede limitar al recubrimiento. La reticulación tiene lugar ventajosamente, al menos en parte, tras el recubrimiento, sobre todo en la capa polimérica.

5 Se comprobó que también se podía conseguir una buena velocidad de reticulación del polímero a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del mismo, sobre todo incluso a temperatura ambiente, incorporando uno o más grupos funcionales de acción acelerante (en lo sucesivo llamados "grupos acelerantes").

10 Como reticulantes se usan compuestos bifuncionales, como mínimo, que presenten al menos dos grupos oxazolino, prefiriéndose especialmente los grupos oxazolino con el doble enlace en posición 2 (grupo 2-oxazolino). Se pueden utilizar ventajosamente reticulantes bi- y/o multifuncionales (es decir, con dos o más grupos funcionales que sirven de centros activos - sobre todo para la reacción de reticulación). En lo sucesivo, cuando se habla de compuestos multifuncionales se incluyen los compuestos bifuncionales, si no se indica lo contrario.

15 Para el sistema de la presente invención es ventajoso que los grupos oxazolino estén unidos mediante el átomo de C en posición 2 a la cadena de la sustancia como mínimo bifuncional, es decir del reticulante. Preferiblemente todos los grupos oxazolino están unidos a la cadena del reticulante mediante el átomo de C en posición 2 (véase también en este caso, más abajo, el esquema de la reacción de reticulación).

20 En una forma de ejecución ventajosa de la presente invención se añaden al polímero reticulable sustancias (también llamadas "acelerantes") que poseen los grupos acelerantes. Los grupos acelerantes pueden ser los propios grupos funcionales de los polímeros, sustituirlos o complementarlos.

25 Sustancia (o grupo) de acción acelerante significa que fomenta la reacción de reticulación, favoreciendo que su velocidad sea suficiente conforme a la presente invención, mientras que la reacción de reticulación en ausencia de acelerante y con parámetros escogidos, en este caso una temperatura inferior a la de fusión de los poliácridatos, no tendría lugar o solo transcurriría con demasiada lentitud. Por tanto el acelerante también mejora esencialmente la cinética de la reacción de reticulación, lo cual, según la presente invención, puede suceder de forma catalítica o por integración en el desarrollo de la reacción.

30 Los polímeros reticulables contienen grupos funcionales apropiados para reacciones de acoplamiento con grupos oxazolino – sobre todo reacciones de adición o sustitución – en concreto a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de los polímeros. Con especial preferencia los polímeros presentan grupos funcionales que poseen dicha capacidad a la temperatura ambiente.

35 Como grupos funcionales son adecuados los grupos tiol, fenol y de manera especialmente ventajosa los grupos carboxilo.

40 En el caso de la reacción de reticulación se trata preferentemente de una unión de los módulos que llevan los grupos funcionales con los módulos que llevan los grupos oxazolino (sobre todo como una reticulación de los respectivos módulos poliméricos que llevan los grupos funcionales mediante las sustancias que llevan los grupos oxazolino como puentes de enlace).

45 En las sustancias que llevan los grupos oxazolino se usan sobre todo oxazolinas multifuncionales; por tanto tiene lugar en conjunto una unión indirecta de los módulos que llevan grupos funcionales.

50 Debido a que la reactividad de los reticulantes térmicos es muy alta a temperaturas elevadas, como las alcanzadas durante el proceso (es decir, sobre todo a temperaturas superiores a la temperatura de fusión de los polímeros), su presencia, especialmente junto con acelerantes, impediría el procesamiento homogéneo del sistema polimérico, en particular su composición y recubrimiento, ya que las masas reticularían con demasiada rapidez o incluso gelificarían (reticulación "incontrolada"). Con el uso de dichos compuestos de oxazolina se pudo evitar este comportamiento.

55 De manera especialmente ventajosa se usan oxazolinas que se disuelven o mezclan mal en el polímero fundido. Según la presente invención se pueden emplear sustancias tanto líquidas como sólidas que contengan grupos oxazolino.

60 Cuando se usan sustancias reticulantes sólidas, se eligen preferentemente aquellos sistemas cuyo punto de fusión excede en al menos 10°C, con especial preferencia en al menos 20°C, la temperatura de procesamiento.

65 En forma no disuelta o sólida solo están disponibles para reaccionar con el polímero los grupos oxazolino que se hallan en la interfase. Por consiguiente el polímero solo empieza a reticular, pero debido al bajo número de puntos de reticulación no llega a gelificar y sigue siendo procesable. A medida que se va disolviendo más reticulante en el polímero puede ir aumentando la reacción de reticulación y una gran parte de la misma puede tener lugar cuando la masa ya está aplicada.

El método de la presente invención permite proseguir la reticulación de los polímeros, sobre todo de los poliácridatos, después de procesarlos, concretamente después de extenderlos en forma de capa o de aplicarlos sobre un soporte,

con mucho menor aporte de energía térmica que la requerida para fundirlos, es decir después de enfriarlos, sin necesidad de radiación actínica.

5 En concreto, con el método de la presente invención los polímeros se pueden seguir reticulando sin aporte activo, es decir técnico, de energía térmica adicional (calefacción), sobre todo después de enfriarlos a temperatura ambiente (TA, 20°C) o a una temperatura próxima a la ambiental. Especialmente en esta fase de la reticulación es posible prescindir del calentamiento, sin que se interrumpa la reacción de reticulación.

10 Frecuentemente las oxazolininas sin los correspondientes acelerantes solo tienen suficiente reactividad bajo la acción del calor. Las sustancias acelerantes, como por ejemplo los ácidos de Brønsted o de Lewis, mejoran la reactividad en el intervalo de temperatura de la fusión (es decir, a la temperatura de procesamiento) y también a temperaturas más bajas, en concreto a la temperatura ambiente. Esto último es de especial importancia cuando los polímeros procesados como hotmelt deben aplicarse en un tiempo relativamente breve (algunos minutos) y luego se enfrían enseguida hasta la temperatura ambiente o de almacenamiento por falta de aporte adicional de calor. Sin iniciar otra
15 reacción de reticulación no se podrían alcanzar grados de reticulación elevados, lo cual daría como resultado una masa de cohesión demasiado baja, sobre todo para muchos sectores de aplicación de los poliácridatos, como en el caso concreto de su empleo como masa autoadhesiva.

20 Como sustancias de acción acelerante ("acelerantes") se pueden usar concretamente ácidos de Brønsted o Lewis. Los acelerantes se pueden introducir adicionalmente en la mezcla reactiva o pueden estar unidos al polímero. Los grupos acelerantes pueden ser, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o sulfónico.

25 Aunque los grupos de ácido carboxílico reaccionan con los reticulantes de oxazolina, su concentración respecto al componente de oxazolina se elige de modo que sea mayor, pues por una parte deben considerarse como reactantes y por otra como acelerantes.

30 Mediante la combinación, según la presente invención, de los reticulantes de la presente invención con acelerantes apropiados, más una mala solubilidad de los reticulantes en el polímero en caso de componentes líquidos o una temperatura de fusión alta con una mala solubilidad en caso de reticulantes sólidos, se pudo proponer un método de reticulación térmica especialmente ventajoso, que no produce reacciones incontroladas (gelificación de la masa) al procesar las masas termofusibles poliméricas, sobre todo de poliácridato, en estado fundido y deja tiempo suficiente (potlife) para la aplicación, permitiendo en concreto formar una capa o recubrir un soporte de manera uniforme y libre de burbujas.

35 El método de la presente invención brinda la excelente e inesperada ventaja de poder ofrecer un proceso estable de reticulación de poliácridatos, con muy buenas posibilidades de controlar el patrón de reticulación, gracias a la amplia separación entre grado de reticulación y reactividad (cinética de la reacción).

40 El método de la presente invención sirve ventajosamente para la reticulación térmica de poliácridatos. Se parte de un polímero, copolímero o mezcla polimérica (véase arriba), especialmente de un copolímero de poliácridato basado en ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico, en que al menos una parte de los ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico contiene grupos funcionales capaces de reaccionar con oxazolininas, sobre todo con grupos 2-oxazolino, del modo anteriormente descrito, formando concretamente un enlace covalente. La reacción entre un grupo 2-oxazolino y un grupo carboxilo se ilustra mediante el siguiente ejemplo. Los protones presentes (sobre todo en los grupos carboxilo existentes) o los ácidos de Lewis o Brønsted añadidos inestabilizan el anillo de oxazolina por protonación o por
45 formación de un complejo, acelerando la reacción.



50 Aquí R¹ simboliza la estructura del polímero reticulable; R² la estructura del reticulante multifuncional. Por tanto R² comprende al menos un segundo grupo funcional capaz de reaccionar con grupos funcionales de las cadenas poliméricas reticulables, sobre todo uno o más grupos oxazolino adicionales que también pueden reaccionar según la ecuación química anterior, enlazando dos o más cadenas poliméricas entre sí.

55 Los polímeros reticulados, en concreto poliácridatos, pueden usarse para todos los posibles sectores de aplicación en que se desee una cierta cohesión de la masa. El método es especialmente útil para materiales viscoelásticos a base de poliácridato. Un campo de aplicación especial del método de la presente invención es la reticulación térmica de masas autoadhesivas, sobre todo también de masas autoadhesivas termofusibles.

60 En el método de la presente invención se procede de manera especialmente ventajosa incorporando el reticulante a la fusión del polímero, en concreto poliácridato, lo cual puede iniciar la reacción de reticulación, y enfriando luego el polímero cuando la reacción de reticulación aún no ha terminado o solo ha ocurrido en muy poco grado, de modo que el polímero todavía puede procesarse de forma excelente, es decir, por ejemplo, aplicarse como recubrimiento

homogéneo y/o moldearse de manera sobresaliente. En concreto, para cintas adhesivas se requiere una capa de formación uniforme y homogénea, de manera que en la capa de masa adhesiva no puedan encontrarse grumos, partículas o similares. Los correspondientes polímeros homogéneos también se solicitan para las demás formas de aplicación.

5 El polímero se puede moldear o aplicar como recubrimiento cuando su grado de reticulación es todavía nulo o muy bajo; al empezar el enfriamiento es ventajoso que no supere el 10%, con preferencia no más del 3%, mejor no más del 1%. La reacción de reticulación prosigue aún después del enfriamiento, hasta alcanzar el grado de reticulación final.

10 El término “enfriamiento” también comprende aquí y en lo sucesivo el dejar enfriar pasivamente por retirada de la calefacción.

15 El método de la presente invención se puede llevar a cabo, especialmente, iniciando la reticulación del polímero fundido en presencia del reticulante, concretamente del sistema reticulante (es decir térmicamente), preferiblemente poco antes del siguiente procesamiento, sobre todo del moldeo o recubrimiento. Esto tiene lugar normalmente en un reactor de tratamiento (una máquina de composición, por ejemplo una extrusora). Luego se extrae la masa de la máquina de composición y se procesa y/o moldea tal como se desea. Durante el procesamiento o moldeo o después se enfría el polímero, bien de manera activa y/o dejando de calentar o calentándolo a una temperatura por debajo de la temperatura de procesamiento (si es preciso, en este caso, también tras un enfriamiento activo previo), cuando la temperatura no debe caer hasta la temperatura ambiente.

20 El procesamiento posterior o moldeo puede ser de modo especialmente ventajoso el recubrimiento sobre un soporte permanente o temporal.

25 En una variante muy ventajosa de la presente invención, durante o tras su extracción del reactor de tratamiento, el polímero se aplica sobre un soporte permanente o temporal, formando un recubrimiento, y durante o después del recubrimiento el polímero se enfría a la temperatura ambiente (o a una temperatura próxima a la ambiental), sobre todo inmediatamente después del recubrimiento.

30 Iniciación “poco antes” del siguiente procesamiento significa en concreto que el componente de oxazolina necesario para la reticulación – o al menos uno de los componentes necesarios para la reticulación, en caso de una reacción acelerada (sobre todo las sustancias que contienen grupos oxazolino y/o el acelerante) – se añade tan tarde como sea posible al hotmelt (es decir, a la fusión) (procesabilidad homogénea debido al grado de reticulación aún bajo; véase arriba), pero tan pronto como sea necesario para una buena homogenización con la masa polimérica. Esto es justamente de gran importancia, teniendo en cuenta la deseada mala solubilidad de la oxazolina líquida preferida o la fusión lenta y una baja solubilidad de los componentes sólidos de oxazolina, si no, se obtendrían unos productos inhomogéneos o la postreticulación a temperatura ambiente se desarrollaría con demasiada lentitud a causa de la lenta difusión del reticulante y solo mediante la homogenización resultante de ello.

40 El reticulante o el sistema reticulante-acelerante se elige de manera que la reacción de reticulación avance a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la masa de poliacrilato, sobre todo a la temperatura ambiente. La posibilidad de reticulación a temperatura ambiente ofrece la ventaja de que no hace falta ningún aporte adicional de energía y por tanto se puede registrar un ahorro de costes.

45 La denominación “reticulación a temperatura ambiente” se refiere concretamente a la reticulación a temperaturas habituales de almacenamiento de cintas adhesivas, materiales viscoelásticos no adherentes o similares y no debe limitarse a 20°C. Evidentemente también es ventajoso según la presente invención que la reticulación prosiga – especialmente sin aporte adicional de energía – cuando la temperatura de almacenamiento se aparta de 20°C por las condiciones atmosféricas u otras oscilaciones térmicas, o cuando la temperatura ambiente difiere de 20°C por circunstancias locales.

50 Como sustancias que llevan grupos oxazolino se usan en concreto oxazolinas multifuncionales. Las sustancias que llevan grupos oxazolino pueden ser compuestos tanto aromáticos como alifáticos. De modo especialmente ventajoso se emplean como reticulante compuestos bifuncionales con dos grupos oxazolino y compuestos multifuncionales, sobre todo oligómeros o polímeros, que llevan más de dos grupos oxazolino, o se emplean exclusivamente como reticulante compuestos multifuncionales que presentan más de dos grupos oxazolino. Ventajosamente, todos los grupos funcionales de los reticulantes multifuncionales capaces de reaccionar en las condiciones de la presente invención pueden ser grupos oxazolino.

60 Como oxazolinas multifuncionales son extraordinariamente adecuadas las fenilenbisoxazolinas orto-, meta- o para-sustituidas, la 2,6-bis(2-oxazolin-2-il)piridina (así como derivados con sustituyentes alquilo o arilo en el anillo de oxazolina), la 2,6-bis(8*H*-indeno[1,2-*d*]oxazolin-2-il)piridina, el 1,2-bis(4,4-dimetil-2-oxazolin-2-il)etano (así como derivados con sustituyentes alquilo o arilo en el anillo de oxazolina), la 2,2-isopropilideno-bis-2-oxazolina (así como derivados con sustituyentes alquilo o arilo en el anillo de oxazolina) y copolímeros en bloque formados al menos por dos unidades de α -metilvinil-2-oxazolina, como p.ej. el Epocros[®] RPS-1005 de NIPPON SHOKUBAI.

65

Como acelerantes opcionalmente disponibles se usan con especial preferencia ácidos de Lewis o Brønsted; en el caso de los últimos pueden emplearse ventajosamente ácidos orgánicos o minerales. El acelerante se puede añadir a la mezcla reactiva o puede ir unido al polímero. Este caso se da especialmente en polímeros que contienen ácido acrílico, pues el ácido acrílico, que puede reaccionar simultáneamente con la oxazolina, casi siempre está en exceso respecto a la oxazolina y, visto así, la concentración de acelerante se puede considerar constante, a pesar de la reacción de reticulación.

El polímero reticulable según la presente invención comprende preferiblemente al menos un poliacrilato. Se trata de un polímero no reticulado – o dado el caso reticulado inicialmente – que se puede obtener mediante polimerización radicalaria de monómeros acrílicos, incluyendo en esta denominación los monómeros metacrílicos, y si es preciso otros monómeros copolimerizables. Si se usan polímeros reticulados inicialmente, la viscosidad de la fusión debe permanecer a un nivel que no impida el siguiente procesamiento, sobre todo un moldeo homogéneo de la masa.

Según la presente invención se trata de un poliacrilato reticulable con grupos oxazolino. Por tanto como monómeros o comonómeros se emplean preferentemente monómeros funcionales capaces de reaccionar con grupos oxazolino. En este caso se emplean concretamente monómeros con grupos de ácido carboxílico, grupos tiol y/o grupos fenol; se prefieren los monómeros que llevan grupos de ácido carboxílico. Es especialmente ventajoso que el poliacrilato presente ácido acrílico y/o metacrílico incorporado al polímero.

Otros monómeros ventajosos, utilizables como comonómeros para el poliacrilato, son p.ej. ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de hasta 30 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que llevan hasta 20 átomos de C, compuestos vinílicos aromáticos de hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes de 1 hasta 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos de 2 hasta 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

Para el método de la presente invención se usa preferiblemente un poliacrilato formado a partir de una mezcla de reactantes constituida especialmente por monómeros plastificantes, por monómeros con grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos oxazolino, sobre todo en reacciones de adición y/o de sustitución, así como por otros comonómeros opcionales incorporables por polimerización, especialmente monómeros endurecedores. El tipo de poliacrilato que debe prepararse (masa autoadhesiva, masa termoselladora, material viscoelástico no adherente y similares) puede adaptarse concretamente variando la temperatura de transición vítrea del polímero mediante las distintas proporciones ponderales de cada monómero.

Para los sistemas cristalinos puros, en el punto de fusión T_S existe un equilibrio térmico entre cristal y líquido. En cambio los sistemas amorfos o parcialmente cristalinos se caracterizan por la transformación de la fase amorfa más o menos dura o parcialmente cristalina en una fase más blanda (gomosa hasta viscosa). En el punto de transición vítrea los sistemas poliméricos experimentan un “deshielo” (o “congelación” al enfriar) del movimiento molecular browniano de los segmentos de cadena más largos.

Por consiguiente el paso desde el punto de fusión T_S (también “temperatura de fusión”, definido propiamente solo para los sistemas cristalinos puros; “cristales poliméricos”) al punto de transición vítrea T_G (también “temperatura de transición vítrea”, “temperatura vítrea”) puede considerarse fluido, según la proporción de cristalinidad parcial de la muestra analizada.

En el marco de este documento y conforme a la exposición anterior, incluyendo la indicación del punto de transición vítrea del punto de fusión, también se entiende como punto de transición vítrea (o con igual significado temperatura de transición vítrea) el punto de fusión de los respectivos sistemas “fusibles”. Los datos de temperatura de transición vítrea se refieren a la determinación por análisis dinámico-mecánico (DMA) a bajas frecuencias.

Para obtener polímeros - como por ejemplo masas autoadhesivas o masas termoselladoras - con temperaturas de transición vítrea deseadas, la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se elige ventajosamente para que el valor T_G esperado del polímero cumpla la ecuación (G1) en analogía con la ecuación de **Fox** (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123).

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

Aquí n representa el número correlativo de los monómeros empleados, w_n la proporción en masa del respectivo monómero n (% en peso) y T_G la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero del respectivo monómero n en K.

Se prefiere con especial preferencia un poliacrilato que cabe atribuir a la siguiente composición monomérica:

- ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de la siguiente fórmula $CH_2 = C(R^I)(COOR^{II})$, donde $R^I = H$ o CH_3 y R^{II} es un radical alquilo de 4 hasta 14 átomos de C;
- monómeros olefinicamente insaturados, con grupos funcionales para reaccionar con grupos oxazolino del tipo ya definido,

c) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados copolimerizables con el componente (a).

5 Para usar el poliacrilato como adhesivo de contacto, las proporciones de los respectivos componentes (a), (b), y (c) se eligen de manera que el producto de la polimerización tenga concretamente una temperatura vítrea $\leq 15^{\circ}\text{C}$ (DMA a bajas frecuencias).

10 Para preparar las masas autoadhesivas es muy ventajoso seleccionar los monómeros del componente (a) en una proporción del 45 hasta el 99% en peso, los monómeros del componente (b) en una proporción del 1 hasta el 15% en peso y los monómeros del componente (c) en una proporción del 0 hasta el 40% en peso (los datos se refieren a la mezcla de monómeros del "polímero básico", es decir, sin incorporación de posibles aditivos, como resinas, etc., al polímero terminado).

15 Para la aplicación de un adhesivo termofusible, es decir, de un material que solo se vuelve pegajoso al calentarlo, las proporciones de los respectivos componentes (a), (b) y (c) se eligen de manera que el copolímero tenga una temperatura de transición vítrea (T_G) entre 15°C y 100°C , preferiblemente entre 30°C y 80°C , sobre todo entre 40°C y 60°C . Las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) deben elegirse conforme a ello.

20 Un material viscoelástico – que, por ejemplo, puede ir recubierto típicamente con capas adhesivas de contacto por ambas caras – tiene en concreto una temperatura de transición vítrea (T_G) entre -50°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre -20°C y $+60^{\circ}\text{C}$, sobre todo entre 0°C y 40°C . En este caso las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) también deben elegirse conforme a ello.

25 Los monómeros del componente (a) son especialmente monómeros plastificantes y/o apolares. Para los monómeros (a) se emplean monómeros acrílicos que comprenden ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, preferiblemente 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos de tales monómeros cabe mencionar acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-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, como p.ej. el acrilato de 2-etilhexilo y el metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son especialmente monómeros olefinicamente insaturados (b) con grupos funcionales, sobre todo con grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos oxazolino.

35 Para los monómeros (b) se emplean preferentemente monómeros con grupos funcionales escogidos de la siguiente relación: ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfórico, fenoles, tioles o aminas.

40 Como ejemplos especialmente preferidos de monómeros del componente (b) cabe mencionar ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido β -acrililoiloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo.

45 En principio como componente (c) pueden usarse todos los compuestos funcionalizados vinílicamente que pueden copolimerizar con el componente (a) y/o con el componente (b) y también sirven para ajustar las propiedades de la masa autoadhesiva resultante.

Son ejemplos de monómeros del componente (c):

50 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 terc-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-dimetiladamantilo, metacrilato de 4-cumil-fenilo, 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, 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, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, metacrilato 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-trifluoroetilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropil-

metacrilamida, *N*-(1-metilundecil)acrilamida, *N*-(*n*-butoximetil)acrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-(*n*-octadecil)acrilamida, asimismo amidas *N,N*-dialquil-sustituidas como por ejemplo *N,N*-dimetilacrilamida, *N,N*-dimetilmetacrilamida, *N*-bencilacrilamida, *N*-isopropilacrilamida, *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-octilacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres de vinilo como por ejemplo vinil-metiléter, etil-viniléter, vinil-isobutiléter, ésteres de vinilo como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, halogenuros de vinilo, cloruro de vinilideno, halogenuros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, *N*-vinilftalimida, *N*-vinil-lactama, *N*-vinilpirrolidona, estireno, α - y p -metilestireno, α -butilestireno, 4-*n*-butilestireno, 4-*n*-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonómeros como 2-poliestireno-metacrilato de etilo (peso molecular M_w de 4000 hasta 13000 g/mol), poli(acrilato de metilo)-acrilato de etilo (M_w de 2000 hasta 8000 g/mol).

Los monómeros del componente (c) se pueden elegir ventajosamente de manera que lleven grupos funcionales que favorezcan una reticulación radioquímica posterior (por ejemplo, por radiación electrónica, UV). Son fotoiniciadores copolimerizables adecuados, p.ej., el acrilato de benzoína y los monómeros derivados de benzofenona con grupos funcionales acrilato que fomentan una reticulación por radiación electrónica, p.ej. acrilato de tetrahidrofurfurilo, *N-terc*-butilacrilamida, acrilato de alilo, aunque esta relación no es exclusiva.

Preparación de los polímeros

Los poliacrilatos se pueden preparar según los métodos conocidos del especialista, sobre todo, ventajosamente, por polimerizaciones radicalarias convencionales o polimerizaciones radicalarias controladas. Los poliacrilatos pueden prepararse por copolimerización de los componentes monoméricos, empleando los iniciadores de polimerización usuales y, si es necesario, reguladores y polimerizando en masa, en emulsión - p.ej. en agua o en hidrocarburos líquidos - o en solución, a las temperaturas habituales.

Los poliacrilatos se preparan preferiblemente polimerizando los monómeros en disolventes, sobre todo en aquellos que tienen un intervalo de ebullición de 50 hasta 150°C, preferiblemente de 60 hasta 120°C, usando las cantidades habituales de iniciadores de polimerización, que son en general de 0,01 hasta 5, especialmente de 0,1 hasta 2% en peso (respecto al peso total de monómeros).

En principio son adecuados todos los iniciadores usuales para acrilatos conocidos del especialista. Como ejemplos de fuentes de radicales cabe mencionar los peróxidos, los hidroperóxidos y los azocompuestos, p.ej. peróxido de dibenzoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*terc*-butilo, peróxido de ciclohexil-sulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de *terc*-butilo, benzopinacol. En un proceso muy preferido se usa como iniciador radicalario 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) (Vazo[®] 67[®], de la firma DUPONT) o 2,2'-azo-bis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo; AIBN; Vazo[®] 64[®], de la firma DUPONT).

Como disolventes entran en consideración alcoholes como metanol, etanol, *n*- e iso-propanol, *n*- e iso-butanol, con preferencia isopropanol y/o isobutanol; así como hidrocarburos como el tolueno y especialmente bencinas con un intervalo de ebullición de 60 hasta 120°C. Se pueden usar especialmente cetonas, como preferiblemente acetona, metil-etilcetona, metil-isobutylcetona y ésteres como acetato de etilo, así como mezclas de disolventes del tipo citado, prefiriéndose las mezclas que contienen isopropanol en cantidades del 2 hasta el 15% en peso, preferiblemente del 3 hasta el 10% en peso, respecto a la mezcla de disolventes utilizada.

Los pesos moleculares ponderales promedio M_w de los poliacrilatos están comprendidos preferiblemente en un intervalo de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol, con mayor preferencia en un intervalo de 100.000 hasta 1.000.000 g/mol, sobre todo en un intervalo de 150.000 hasta 500.000 g/mol [en este documento los datos de peso molecular medio M_w y de polidispersión PD se refieren a la determinación por cromatografía de gel (véase el método de medición A3 en la parte experimental)]. También puede ser ventajoso realizar la polimerización en presencia de reguladores de polimerización adecuados como tioles, compuestos halogenados y/o alcoholes, a fin de ajustar el peso molecular medio deseado.

El poliacrilato tiene preferiblemente un valor K de 30 hasta 90, con especial preferencia de 40 hasta 70, medido en tolueno (disolución al 1%, a 21°C). El valor K según FIKENTSCHER es una medida del peso molecular y de la viscosidad del polímero no reticulado.

Para el método de la presente invención son especialmente adecuados los poliacrilatos que tienen una distribución de peso molecular estrecha (polidispersión PD < 4). A pesar de su peso molecular relativamente bajo, estas masas tienen una resistencia al cizallamiento especialmente buena tras la reticulación. Además el peso molecular más bajo facilita el procesamiento en estado fundido, porque fluye a menor viscosidad que un poliacrilato de distribución más ancha con características de uso prácticamente iguales. Los poliacrilatos de distribución estrecha pueden prepararse ventajosamente mediante polimerización aniónica o por métodos de polimerización radicalaria controlada, siendo estos últimos especialmente idóneos. En las patentes US 6,765,078 B2 y US 6,720,399 B2 se describen ejemplos de poliacrilatos de este tipo producidos por el método RAFT. Los poliacrilatos correspondientes también se pueden preparar a través de *N*-oxilos, tal como está descrito, por ejemplo, en la patente EP 1 311 555 B1. Para la síntesis de poliacrilatos de distribución estrecha también se puede emplear ventajosamente la polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP), usando preferiblemente como iniciador halogenuros monofuncionales o bifuncionales

secundarios o terciarios y complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au para extraer el halogenuro o los halogenuros (véanse por ejemplo las patentes EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Además en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A están descritas las diversas posibilidades de la ATRP.

5 A los poliacrilatos obtenidos mediante el método de la presente invención se les puede añadir al menos una resina taquificante antes de la reticulación térmica. Como resinas taquificantes pueden añadirse las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. Sobre todo hay que referirse a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, a resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, a resinas de hidrocarburo
10 hidrogenadas, a resinas de hidrocarburo funcionales y a las resinas naturales. Preferiblemente se pueden utilizar resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sales, resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas C5, C9 y otras resinas de hidrocarburo. También se pueden usar ventajosamente combinaciones de estas y otras resinas, para ajustar a discreción las propiedades de la masa adhesiva resultante. De manera especialmente ventajosa se pueden emplear todas las resinas compatibles
15 (solubles) con el correspondiente poliacrilato. En un procedimiento especialmente preferido se agregan resinas terpenofenólicas y/o ésteres de colofonia.

Opcional y ventajosamente también se pueden dosificar e incorporar homogéneamente al poliacrilato fundido cargas en forma de polvo y granulado, colorantes y pigmentos, en particular también cargas abrasivas y reforzantes, como p.ej. cretas (CaCO₃), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y negros de humo, incluso en grandes proporciones, es decir, de 1 hasta 50% en peso, respecto al total de la receta, y luego aplicar la masa como recubrimiento mediante una laminadora de 2 rodillos. En este caso suelen fracasar los métodos convencionales, debido a la gran viscosidad del compuesto total.

25 Como carga pueden usarse muy preferentemente diversas formas de creta, sobre todo las cretas Mikrosöhl. Con los niveles preferidos de carga añadida, hasta el 30% en peso, apenas varían las propiedades técnicas de adherencia (resistencia al cizallamiento a temperatura ambiente, fuerza de adhesión instantánea sobre acero y PE).

Asimismo se pueden añadir o incorporar a la mezcla cargas difícilmente inflamables, como por ejemplo polifosfato amónico, también cargas eléctricamente conductoras (como por ejemplo negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferas recubiertas de plata), también materiales térmicamente conductores (como por ejemplo nitruro de boro, óxido de aluminio, carburo de silicio), también aditivos ferromagnéticos (como por ejemplo óxidos de hierro (III)), también aditivos para incrementar el volumen, particularmente para producir capas espumadas (como por ejemplo agentes expansores, esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, microesferas de otros materiales,
35 microesferas expandibles, sílice, silicatos, materias primas orgánicas renovables, por ejemplo madera en polvo, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras), también colorantes inorgánicos y/u orgánicos (en forma de pastas, compuestos o pigmentos), antioxidantes, fotoprotectores, agentes protectores del ozono, coadyuvantes de mezcla y/o agentes hinchantes, antes o después de concentrar el poliacrilato. Como antioxidantes se pueden emplear con preferencia tanto los de tipo primario, p.ej. 4-metoxifenol, como los de tipo secundario, p.ej. Irgafos® TNPP de la firma CIBA GEIGY, incluso combinados entre sí. Aquí también cabe referirse a otros tipos adecuados de Irganox® de la firma CIBA GEIGY u Hostanox® de la firma CLARIANT. Otros agentes utilizables de manera excelente contra el envejecimiento son la fenotiazina (captador de radicales de C) y el hidroquinonmetiléter en presencia de oxígeno, así como el propio oxígeno.

45 Opcionalmente pueden añadirse los plastificantes usuales, sobre todo en concentraciones de hasta el 5% en peso. Como plastificantes pueden incorporarse, por ejemplo, poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes hidrosolubles, resinas blandas, fosfatos, polifosfatos y/o citratos.

Además, opcionalmente, el hotmelt de acrilato también se puede mezclar con otros polímeros. Para ello sirven los polímeros basados en caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico, poliviniléter. Aquí resulta conveniente añadir estos polímeros en forma granulada o triturada de otro modo al hotmelt de acrilato, antes de incorporarle el reticulante térmico. La mezcla polimérica se prepara en una extrusora, preferiblemente en una extrusora multihusillo o en un mezclador planetario de rodillos. Para estabilizar los hotmelts de acrilato térmicamente reticulados, también especialmente las mezclas poliméricas de hotmelts de acrilato térmicamente reticulados y otros polímeros, puede ser conveniente irradiar el material moldeado con pequeñas dosis de radiación electrónica. A tal fin se pueden agregar opcionalmente al poliacrilato promotores de reticulación tales como acrilato, poliéster y/o uretan-acrilato di-, tri- o multifuncional.

Otra realización del método

60 El polímero no reticulado, en concreto poliacrilato, se puede concentrar en ausencia de sustancias reticulantes y acelerantes, pero también es posible añadir una de estas clases de compuestos al polímero antes de concentrarlo y efectuar luego la concentración en presencia de esta(s) sustancia(s).

65 Los polímeros se transfieren luego a una máquina de composición. En formas de ejecución especiales del método de la presente invención la concentración y la composición se pueden efectuar en el mismo reactor.

5 Como máquina de composición puede usarse concretamente una extrusora. En la máquina los polímeros se hallan en estado fundido, bien porque ya se introducen fundidos en ella o porque se calientan ahí hasta la fusión. En la máquina los polímeros se mantienen fundidos mediante calefacción. Mientras en el polímero no haya reticulantes (oxazolinas) ni, dado el caso, acelerantes, la posible temperatura de la fusión está limitada por la temperatura de descomposición del polímero. En la máquina la temperatura de proceso está comprendida normalmente entre 80 y 150°C, sobre todo entre 100 y 120°C.

10 Las sustancias que contienen grupos oxazolino se añaden al polímero preferiblemente antes o al mismo tiempo que el acelerante, en caso de que este sea necesario. Las sustancias que contienen grupos oxazolino pueden añadirse a los monómeros antes o durante la fase de polimerización, si la estabilidad es suficiente. No obstante, las sustancias que contienen grupos oxazolino se agregan ventajosamente al polímero antes o durante la adición a la máquina, es decir, junto con los polímeros no reticulados.

15 El margen de tiempo de dicha adición antes de efectuar el recubrimiento depende especialmente del potlife, es decir, del tiempo de aplicación en estado fundido, sin que queden perjudicadas las propiedades del producto resultante. Con el método de la presente invención se pudieron alcanzar niveles de potlife de unos pocos minutos hasta unos diez minutos (según el parámetro de ensayo escogido), de manera que el acelerante debía incorporarse dentro de este margen de tiempo, antes de efectuar el recubrimiento. El acelerante se añade ventajosamente al hotmelt tan tarde como sea posible, pero tan pronto como sea necesario, de manera que pueda homogeneizarse bien con la masa polimérica.

20 En este sentido han dado muy buen resultado intervalos de tiempo de 2 hasta 10 minutos, sobre todo de más de 5 minutos, a temperatura de proceso de 110 hasta 120°C.

25 Si hay que añadir un acelerante, puede procederse ventajosamente añadiendo las sustancias acelerantes a los polímeros poco antes de su procesamiento posterior, sobre todo de un recubrimiento u otro tipo de conformación. El reticulante (es decir el compuesto de oxazolina) y el acelerante también pueden agregarse ambos poco antes del procesamiento posterior, es decir, ventajosamente en la fase indicada anteriormente para el acelerante. Para ello es ventajoso introducir el sistema reticulante-acelerante al mismo tiempo en un único y mismo sitio del proceso, también como mezcla oxazolina-acelerante. En principio también se pueden permutar los momentos y sitios de adición entre reticulante y acelerante en las formas de ejecución arriba descritas, de manera que el acelerante se puede añadir antes que las sustancias que contienen grupos oxazolino.

30 En el proceso de composición la temperatura del polímero al añadir el reticulante y/o el acelerante está entre 50 y 150°C, preferiblemente entre 70 y 130°C, sobre todo entre 80 y 120°C.

35 Básicamente ha resultado muy ventajoso añadir el reticulante, es decir la sustancia que contiene grupos oxazolino, en una cantidad del 0,1 – 5% en peso respecto al polímero sin aditivos.

40 Es ventajoso añadir el acelerante en una cantidad del 0,05 – 5% en peso respecto al polímero libre de aditivos.

45 Es especialmente ventajoso elegir el contenido de reticulante de manera que en el poliacrilato reticulado resulte una porción elástica de al menos 20%. Preferiblemente la porción elástica es como mínimo del 40%, sobre todo, como mínimo, del 60% (determinada según el método de medición H3; véase la parte experimental).

En principio el número de grupos funcionales, especialmente de grupos carboxílicos, puede elegirse de manera que estén en exceso respecto a los grupos oxazolino y que en el polímero solo haya suficientes grupos funcionales – es decir, puntos potenciales de reticulación o interconexión – para lograr la reticulación deseada.

50 Para que el sistema de reticulación de la presente invención sea efectivo, sobre todo en cuanto al método según la presente invención, incluyendo sus variantes de ejecución, es especialmente ventajoso ajustar las cantidades de reticulantes, y dado el caso de los acelerantes presentes, a la cantidad de grupos funcionales reactivos existentes en el poliacrilato para la reacción de reticulación y optimizar el resultado de la misma.

55 Para indicar las proporciones respectivas de los componentes del sistema de reticulación se puede recurrir, sobre todo, a la relación entre el número de grupos oxazolino del reticulante y el número de grupos funcionales reactivos en el polímero. En principio esta relación se puede elegir libremente, de manera que haya un exceso de grupos funcionales, igual número de grupos o un exceso de grupos oxazolino. Esta relación se elige ventajosamente de modo que los grupos oxazolino estén en defecto (como máximo hasta la igualdad); sobre todo la relación de grupos oxazolino del reticulante a número de grupos funcionales del polímero está comprendida en el intervalo de 0,1 : 1 hasta 1 : 1.

60 Otro índice es la relación entre el número de grupos efectivos del acelerante y el número de grupos oxazolino del reticulante, cuando se requiere un acelerante. Se consideran grupos acelerantes efectivos, sobre todo, los grupos funcionales de ácido carboxílico u otras funcionalidades ácidas en el polímero que reaccionan simultáneamente con las oxazolinas entrando en la reticulación, así como la valencia (correspondiente al número de protones) de ácidos

de Brønsted orgánicos o inorgánicos incorporados separadamente. En cambio los ácidos de Lewis se consideran acelerantes monovalentes. En principio esta relación también se puede elegir libremente de manera que haya un exceso de grupos acelerantes efectivos, igual número de grupos o un exceso de grupos oxazolino.

5 Es particularmente ventajoso que la relación de número de grupos efectivos del acelerante a número de grupos oxazolino del reticulante esté comprendida en el intervalo de 0,2 : 1 hasta 4 : 1.

Tras la composición de la masa tiene lugar el procesamiento posterior del polímero, especialmente el recubrimiento sobre un soporte permanente o temporal (el soporte permanente queda unido a la capa de masa adhesiva, mientras que el soporte temporal se recupera en siguiente proceso de elaboración, como por ejemplo la confección de la cinta adhesiva, o al usar la capa de masa adhesiva).

10 El recubrimiento de masas autoadhesivas puede tener lugar con las boquillas de aplicación de hotmelts conocidas del especialista o preferentemente con máquinas de aplicación de rodillos, también denominadas calandrias. Las calandrias de revestimiento pueden constar ventajosamente de dos, tres, cuatro o más rodillos.

Al menos uno de los rodillos va provisto preferiblemente de una superficie antiadhesiva, preferiblemente todos los rodillos que entran en contacto con el poliácrlato. En procedimientos ventajosos todos los rodillos de la calandria tienen superficie antiadhesiva. Como superficie antiadhesiva de los rodillos se utiliza preferentemente un material compuesto de acero-cerámica-silicona. Estas superficies antiadhesivas de los rodillos son resistentes a las cargas térmicas y mecánicas.

Para el especialista ha resultado sorprendente y especialmente ventajoso el empleo de rodillos que presentan una estructura superficial, sobre todo del tipo que no tiene un contacto completo con la capa polimérica, sino que la superficie de contacto es menor en comparación con una superficie lisa. Son especialmente favorables rodillos estructurados como los de superficie metálica (por ejemplo de acero) en forma de retícula.

El recubrimiento puede ser ventajosamente como el correspondiente al efectuado por los métodos descritos en la patente WO 2006/027387 A1, desde la página 12, línea 5, hasta la página 20, línea 13, sobre todo en las secciones "variante A" (página 12), "variante B" (página 13), "variante C" (página 15), "proceso D" (página 17), "variante E" (página 19) y en las figuras 1 a 6. Dichas secciones de la patente WO 2006/027387 A1 se incluyen explícitamente en el contenido expuesto en la presente invención.

Se obtienen resultados especialmente buenos con el uso de calandrias de dos y tres rodillos (véanse, sobre todo, las variantes B - fig. 3, C - fig. 4 y D - fig. 4 de la patente WO 2006/027387 A1) provistos de superficies antiadhesivas o con rodillos de superficie modificada. En este sentido hay que citar ventajosamente los rodillos con estructura de retícula metálica. Estos rodillos con retícula metálica, preferiblemente de acero, presentan una estructura superficial geométrica interrumpida de modo regular, lo cual es especialmente ventajoso para los rodillos transportadores ÜW. Estas superficies contribuyen de manera especialmente ventajosa al logro del proceso de recubrimiento, pues las superficies antiadhesivas y estructuradas favorecen el propio transporte de la masa de poliácrlato sobre superficies soporte antiadhesivas. Para los rodillos de las calandrias se pueden emplear diferentes tipos de revestimientos antiadhesivos. Para ello han dado un resultado especialmente bueno los materiales compuestos de metal-cerámica-silicona PALLAS SK-B-012/5 de la firma PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Alemania, y AST 9984-B de la firma ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania, ya citados anteriormente.

Los rodillos transportadores (ÜW), especialmente, pueden ser de retícula de acero (véanse las variantes B - fig. 3, C - fig. 4 y D - fig. 4 de la patente WO 2006/027387 A1). Como rodillos transportadores ÜW se emplean con especial preferencia, por ejemplo, los de retícula de acero denominados 140 L/cm, con un ancho de nervadura de 10 mm, p.ej. los de la firma Saueressig, Alemania.

En concreto, con el empleo de las calandrias de varios rodillos se pueden alcanzar velocidades de recubrimiento de hasta 300 m/min.

En las figs. 1 y 2 del presente documento se representa como ejemplo, sin pretender limitarse al mismo, el proceso de composición y recubrimiento en funcionamiento continuo. Los polímeros se introducen en la primera entrada (1.1) de la máquina de composición (1.3) - en este caso, por ejemplo, una extrusora - ya fundidos, o bien se calientan en la máquina hasta la fusión. Los compuestos que llevan oxazolina se introducen ventajosamente con el polímero por la primera entrada de la máquina. Poco antes del recubrimiento, si es preciso, se agregan los acelerantes por una segunda entrada (1.2). El resultado es que los acelerantes se añaden a los polímeros que ya contienen oxazolina poco antes del recubrimiento y el tiempo de reacción en el producto fundido es corto.

Tal como está representado en las figs. 1 y 2 el recubrimiento puede efectuarse ventajosamente entre un rodillo de recubrimiento (BW) y un rodillo dosificador (RW) (el rodillo dosificador puede ser fijo o giratorio, especialmente en sentido contrario al rodillo de recubrimiento).

Los dos rodillos (BW) y (RW) están dispuestos de tal manera, que entre ambos forman un resquicio por el cual se incorpora la masa autoadhesiva (3), por ejemplo mediante una boquilla distribuidora (1). La boquilla es alimentada

concretamente por la máquina de composición (véase fig. 1, número de posición 1.3).

El primer rodillo (BW) ["rodillo de recubrimiento"] transporta el soporte temporal (2) sobre el cual debe aplicarse la masa autoadhesiva (3). El segundo rodillo (RW) ["rodillo dosificador"] transporta un soporte auxiliar antiadherente (5) y con él presiona la masa adhesiva, depositándola como capa (4) sobre el soporte temporal (2). En la posición (6) se retira el soporte auxiliar antiadherente (5) de la capa de masa autoadhesiva (4). La cinta adhesiva (6) formada por la capa de masa adhesiva (4) sobre el soporte temporal (2) se transporta fuera del dispositivo de recubrimiento.

La reacción también puede llevarse a cabo discontinuamente. En máquinas de composición adecuadas, como por ejemplo reactores, la adición de los polímeros, de los reticulantes y de los acelerantes puede tener lugar de manera desfasada en el tiempo y no en el espacio, como se representa en la figura 1.

Inmediatamente después del recubrimiento – aplicado preferiblemente por laminación o con boquilla de extrusión – el polímero solo está ligeramente reticulado, pero no suficientemente. La reacción de reticulación se desarrolla ventajosamente sobre el soporte. En el marco de este documento el término "polímeros no reticulados" también incluye estos polímeros.

Tras el recubrimiento la masa polimérica se enfría bastante rápidamente hasta la temperatura de almacenamiento, en general a temperatura ambiente. El sistema de reticulación de la presente invención es adecuado para hacer progresar la reacción de reticulación sin más aporte de energía térmica (sin aporte de calor).

Mediante el sistema de reticulación de la presente invención la reacción de reticulación entre los grupos funcionales del poliacrilato y las oxazolininas también transcurre completamente sin aporte de calor, en condiciones normales (a la temperatura ambiente). En general, tras un tiempo de almacenamiento de 5 hasta 14 días la reticulación está tan avanzada que el producto (especialmente una cinta adhesiva o una capa soporte funcional basada en el poliacrilato) ya es utilizable. El estado final y por tanto la cohesión definitiva del polímero se alcanza en concreto tras un tiempo de almacenamiento de 14 hasta 100 días, ventajosamente de 14 hasta 50 días, a la temperatura ambiente, según la elección del polímero y del sistema de reticulación. A mayor temperatura de almacenamiento cabe esperar que se alcance antes.

La reticulación aumenta la cohesión del polímero y con ella también la resistencia al cizallamiento. Los enlaces son muy estables. Esto permite obtener productos muy estables al envejecimiento y al calor, como cintas adhesivas, materiales soporte viscoelásticos o piezas moldeadas.

Las propiedades físicas del producto acabado, sobre todo su viscosidad, fuerza de adhesión y pegajosidad pueden regularse mediante el grado de reticulación, lo cual permite optimizar el producto final eligiendo adecuadamente las condiciones de reacción. Diversos factores determinan el margen de proceso de este método. Las magnitudes que más influyen son las cantidades (concentraciones y proporciones relativas) y la calidad química de los reticulantes y, en caso necesario, de los acelerantes, la temperatura de proceso y de recubrimiento, el tiempo de permanencia en la máquina de composición (en concreto en la extrusora) y en el dispositivo de recubrimiento, el contenido de grupos funcionales (sobre todo ácidos) en el polímero no reticulado, así como el peso molecular medio del poliacrilato.

A continuación se describen algunas correlaciones en la preparación de la masa autoadhesiva según la presente invención, las cuales caracterizan mejor el proceso, pero no pretenden limitar el concepto de la presente invención.

El método de la presente invención ofrece ventajosa e inesperadamente la ventaja de disponer de un proceso de reticulación estable de poliacrilatos con excelentes posibilidades de regulación en cuanto al patrón de reticulación, gracias a la amplia separación entre grado de reticulación y reactividad o cinética de reacción global (macrocinética). La cantidad añadida de reticulante (oxazolina) influye grandemente en el grado de reticulación del producto; la cantidad de grupos funcionales ácidos en el polímero, sobre todo de grupos de ácido carboxílico, también habilitados para la reacción de reticulación, así como la adición de acelerantes (ácidos de Lewis o Brønsted) en caso necesario, regulan ampliamente la reactividad. La solubilidad de las oxazolininas en el polímero fundido, o la fusión y el proceso subsiguiente de disolución en caso de reticulantes sólidos de oxazolina, influye en la homogeneización y distribución de los componentes reticulantes en la fusión, con lo cual se regula la cinética de reacción global (macrocinética – la acción conjunta de la cinética de las reacciones químicas y la cinética de los procesos de transporte en la interfase y en las propias fases).

Sorprendentemente se comprobó que a través de las cantidades añadidas de sustancias que contienen oxazolininas se puede elegir previamente el grado de reticulación y por cierto independientemente de parámetros de proceso ya seleccionados, como la temperatura y la cantidad de acelerante incorporada en caso necesario.

Además se comprobó que la cantidad de acelerante añadida tenía influencia directa en la velocidad de reticulación, incluso en el momento en que se alcanza el grado de reticulación final, pero sin influir de ningún modo en él. La reactividad de la reacción de reticulación se puede elegir de manera que el grado de reticulación deseado también se alcance en pocas semanas, durante el almacenamiento del producto final en las condiciones habituales (a la temperatura ambiente), sobre todo sin necesidad de aporte adicional (activo) de energía térmica, ni de tratamiento

extra del producto.

Además de dichos parámetros, la reactividad de la reacción de reticulación también se puede regular variando la temperatura, si así se desea, sobre todo en aquellos casos en que la ventaja de la "propia reticulación" durante el almacenamiento en las condiciones habituales no juega ningún papel. A concentración constante de reticulantes, un aumento de la temperatura de proceso produce una menor viscosidad, lo cual mejora la aplicabilidad de la masa para formar el recubrimiento, pero reduce el tiempo de aplicación.

Se obtiene un aumento del tiempo de aplicación rebajando la concentración de acelerantes o prescindiendo de un acelerante, disminuyendo el peso molecular, reduciendo la concentración de grupos funcionales en el polímero no reticulado, reduciendo el contenido de ácido en el polímero no reticulado, empleando reticulantes menos reactivos (oxazolinas) o sistemas reticulante-acelerante menos reactivos y rebajando la temperatura del proceso.

La cohesión de la masa se puede mejorar por varias vías. Aumentando la concentración de acelerantes se reduce el tiempo de aplicación. A concentración constante de reticulante también se puede aumentar el peso molecular del polímero, lo cual probablemente es más eficiente. Según la presente invención es ventajoso en cualquier caso subir la concentración de reticulante (de sustancias que contienen grupos oxazolino). Los parámetros arriba mencionados deben ajustarse de manera adecuada al perfil de exigencia deseado de la masa o del producto.

También es objeto de la presente invención el uso de compuestos que sean al menos bifuncionales, de manera que al menos uno de los grupos funcionales sea de oxazolina, como reticulantes térmicos para los polímeros procesados en estado fundido, sobre todo según las formas de ejecución precedentes del método de la presente invención.

Por último son objeto de la presente invención los polímeros reticulados homogéneamente, sobre todo exentos de emulsionantes, que pueden obtenerse mediante el método de la presente invención.

Aplicaciones ventajosas

Los polímeros que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención se pueden emplear para muy diversas aplicaciones. A continuación se describen algunos ejemplos de sectores de aplicación especialmente favorables.

El polímero preparado según el método de la presente invención, en concreto poliacrilato, se puede usar de manera excelente como masa autoadhesiva, preferiblemente como masa autoadhesiva para una cinta adhesiva, aplicada como film de una o dos caras sobre una lámina soporte. Estos polímeros son especialmente adecuados cuando se requiere un alto gramaje de masa en una capa, pues este método de recubrimiento permite aplicar altos gruesos de masa casi discrecionalmente, con preferencia superiores a 100 g/m^2 , sobre todo superiores a 200 g/m^2 , y de manera particular con una reticulación especialmente homogénea a través de la capa. Como aplicaciones favorables, sin pretensión de integridad, cabe citar, por ejemplo, cintas adhesivas técnicas, sobre todo para usar en construcción, p.ej. cintas aislantes, cintas protectoras anticorrosivas, cintas adhesivas de aluminio, cintas adhesivas laminares reforzadas con tejido, cintas adhesivas especiales para construcción, p.ej. barreras de vapor, cintas adhesivas de montaje, cintas de envolver cables, láminas autoadhesivas y/o etiquetas de papel.

El polímero preparado según la presente invención, en concreto poliacrilato, también se puede ofrecer muy bien como cinta adhesiva sin soporte, es decir, como cinta adhesiva de transferencia. También en este caso se puede aplicar a discreción un alto gramaje de masa de forma especialmente ventajosa, con una reticulación especialmente homogénea a través de la capa. Los gramajes preferidos son mayores de 10 g/m^2 , hasta 5.000 g/m^2 , pudiéndose alcanzar grosores de capa mayores de 200 g/m^2 , mayores de 300 g/m^2 o superiores, con especial preferencia entre 100 g/m^2 y 3.000 g/m^2 .

El polímero preparado según la presente invención, en concreto poliacrilato, también puede estar en forma de masa adhesiva termoselladora en cintas adhesivas de transferencia o en cintas adhesivas de una o dos caras. En este caso el soporte de las cintas adhesivas que lo llevan también puede ser un poliacrilato viscoelástico obtenido según la presente invención.

Una forma de ejecución ventajosa de las cintas adhesivas obtenidas adecuadamente se puede emplear de manera ventajosa como cinta adhesiva arrancable, sobre todo del tipo que puede desprenderse estirándola básicamente en el plano de la unión sin dejar residuo.

El método de la presente invención también es particularmente bueno para preparar piezas tridimensionales de moldeo adherentes o no adherentes. Una ventaja especial de este método es que no hay limitación de grosor de capa para el polímero, en concreto poliacrilato, que se debe moldear y reticular, al contrario que en los métodos de curado por UV y EBC. Por lo tanto, según la elección del dispositivo de recubrimiento o moldeo, se puede preparar cualquier estructura conformada, que luego puede reticularse en condiciones suaves, hasta alcanzar la resistencia deseada.

Este método también es especialmente idóneo para preparar capas particularmente gruesas, sobre todo de capas

autoadhesivas o viscoelásticas de polímero, en concreto capas de poliacrilato de grosor superior a 80 μm . Este tipo de capas es difícil de producir con tecnología de disolvente (formación de burbujas, velocidad de recubrimiento muy lenta, la laminación de capas delgadas superpuestas es costosa y entraña puntos débiles). Las capas autoadhesivas gruesas pueden estar, por ejemplo, en forma de sistemas puros no cargados (como acrilatos puros) o mezclados con resinas o cargas orgánicas o inorgánicas. También son posibles, mediante los métodos conocidos, las capas espumadas de celda abierta o cerrada. La espumación se puede efectuar con gases comprimidos como nitrógeno o CO_2 , o con agentes hinchantes como hidracina o microesferas expandibles. En el caso de emplear microesferas expandibles, la masa o la capa moldeada se activa adecuadamente mediante aporte de calor. La espumación puede tener lugar en la extrusora o tras el recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada con rodillos adecuados o láminas separadoras. Para preparar capas análogas a las espumadas pueden añadirse esferas huecas de vidrio o microesferas poliméricas ya expandidas al adhesivo termofusible de acrilato térmicamente reticulado.

Con este método también pueden prepararse especialmente capas gruesas que se pueden usar como soporte de cintas adhesivas recubiertas de masa autoadhesiva por ambas caras, sobre todo, preferiblemente, capas cargadas y espumadas que pueden usarse como soporte de cintas adhesivas del tipo espumado. Para estas capas también es conveniente añadir esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas o microesferas expandibles al polímero, en concreto al poliacrilato, antes de la adición del reticulante, del acelerante o del sistema reticulante-acelerante. En caso de usar microesferas expandibles la masa o la capa moldeada se activa adecuadamente mediante aporte de calor. La espumación puede tener lugar en la extrusora o después del recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada mediante rodillos o láminas separadoras apropiadas, o pegándola con una masa autoadhesiva aplicada sobre un material soporte. A una capa viscoelástica espumada de este tipo se le puede pegar, al menos por una cara, una capa autoadhesiva. Preferentemente se lamina por ambas caras una capa de poliacrilato sometida previamente a un tratamiento corona. Alternativamente se pueden pegar sobre la capa viscoelástica otras capas de adhesivo, es decir, capas autoadhesivas y/o termoactivables basadas en polímeros distintos de los acrílicos. Como polímeros básicos son adecuadas las masas adhesivas basadas en caucho natural, cauchos sintéticos, copolímeros acrílicos en bloque, copolímeros estirénicos en bloque, EVA, ciertas poliolefinas, poliuretanos especiales, poli(viniléter) y siliconas. No obstante, se prefieren las masas sin contenido apreciable de componentes migrables y con tan buena compatibilidad con el poliacrilato, que pueden difundirse en la capa acrílica en cantidad considerable, modificando sus propiedades.

En vez de laminar una capa autoadhesiva por ambas caras también se puede usar, al menos por una cara, una capa adhesiva termofusible o termoactivable. Estas cintas adhesivas asimétricas permiten el pegado de substratos críticos, con alta resistencia de la unión. Una cinta adhesiva de este tipo se puede emplear, por ejemplo, para fijar perfiles de goma EPDM en vehículos.

Otra ventaja especial de los polímeros térmicamente reticulados, sobre todo de los poliacrilatos, es que estas capas, empleadas como soporte viscoelástico, masa autoadhesiva o masa termoselladora, a igual calidad superficial, no presentan ningún perfil de reticulación a través de la capa (o de piezas elaboradas a partir de los polímeros), sobre todo al contrario que las capas reticuladas por UV y EBC. De este modo el balance entre propiedades adhesivas y cohesivas se puede regular y ajustar idealmente para toda la capa, mediante la reticulación. En cambio en las capas reticuladas radioquímicamente siempre hay una cara o una capa parcial sobre- o subreticulada.

Parte experimental

Los siguientes ejemplos experimentales sirven para explicar más detalladamente la presente invención, sin limitarla innecesariamente a la selección de los ejemplos indicados.

Métodos de medición (general):

Contenido de sólidos (método de medición A1):

El contenido de sólidos es una medida de la proporción de componentes no volátiles en una solución polimérica. Se determina gravimétricamente pesando la solución, evaporando luego los componentes volátiles en la estufa durante 2 horas a 120°C y pesando el residuo.

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

El valor K es una medida del tamaño molecular medio de los materiales con alto grado de polimerización. Para la medición se prepararon soluciones poliméricas en tolueno al uno por ciento (1g/100 ml) y se midió su viscosidad cinemática con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de normalizarla a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, de la cual se puede calcular el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8/1967, 381 y sigtes.).

Cromatografía de permeación de gel (método de medición A3):

En este documento los datos del peso molecular ponderal promedio M_w y de la polidispersión PD se refieren a la determinación por cromatografía de permeación de gel. La determinación se realiza con una muestra de 100 ml de

ES 2 398 013 T3

filtrado transparente (concentración de la muestra: 4 g/l). Como eluyente se utiliza tetrahidrofurano con un 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se efectúa a 25°C. Como precolumna se usa una columna del tipo PSS-SDV, 5 µ, 10³ Å, ID 8,0 mm - 50 mm. Para la separación se usan las columnas del tipo PSS-SDV, 5 µ, 10³ Å, así como 10⁵ Å y 10⁶ Å de ID 8,0 mm x 300 mm, respectivamente (columnas de la firma Polymer Standards Service; detección mediante refractómetro diferencial Shodex R171). El flujo es de 1,0 ml por minuto. La calibración se hace contra patrones de PMMA (calibración con poli(metacrilato de metilo)).

Métodos de medición (especialmente de masas autoadhesivas):

10 Fuerza de adhesión a 180° (método de medición H1):

Una tira de 20 mm de anchura de una capa de masa autoadhesiva acrílica aplicada sobre poliéster se colocó sobre placas de acero lavadas previamente dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el sustrato con una presión equivalente a un peso de 2 kg. A continuación la cinta adhesiva se despegó enseguida del sustrato a una velocidad de 300 mm/min bajo un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los resultados de ensayo están indicados en N/cm y son el promedio de tres mediciones. De manera análoga se determinó la fuerza de adhesión sobre polietileno (PE).

20 Tiempo de resistencia al cizallamiento (método de medición H2):

Una tira de 13 mm de anchura y más de 20 mm (por ejemplo 30 mm) de longitud de la cinta adhesiva se colocó sobre una superficie lisa de acero lavada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de unión era de 20 mm - 13 mm (longitud - anchura), de manera que la cinta adhesiva sobresalía del borde de la placa de ensayo (por ejemplo unos 10 mm para la longitud arriba indicada de 30 mm). A continuación la cinta adhesiva apretó cuatro veces sobre el soporte de acero con una presión equivalente a un peso de 2 kg. Esta probeta se colgó con el extremo saliente de la cinta adhesiva hacia abajo.

30 A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg en el extremo saliente de la cinta adhesiva. La medición se realizó en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa) y en una estufa a 70°C. Los tiempos medidos de resistencia al cizallamiento (tiempo hasta el desprendimiento completo de la cinta adhesiva del sustrato; interrupción de la medición a los 10.000 min.) están indicados en minutos y corresponden al promedio de tres mediciones.

35 Ensayo de microcizallamiento (método de medición H3):

Este ensayo sirve para el examen rápido de la resistencia al cizallamiento de las cintas adhesivas en condiciones de temperatura elevada

40 Preparación de las probetas para el ensayo de microcizallamiento:

Una cinta adhesiva recortada de la muestra respectiva (aproximadamente 50 mm de longitud, 10 mm de anchura) se pega sobre una placa de acero lavada con acetona, de tal manera que sobresalga por la derecha y por la izquierda y 2 mm del borde superior de la placa de ensayo. La superficie de unión de la probeta es de 13 mm de alto por 10 mm de ancho. A continuación el lugar de la unión se aprieta seis veces con un rodillo de acero de 2 kg a una velocidad de 10 m/min. La cinta adhesiva se refuerza a ras con una cinta adhesiva estable que sirve de soporte para el sensor del desplazamiento. La probeta se cuelga verticalmente mediante la placa de ensayo.

Ensayo de microcizallamiento:

50 La probeta se carga en su extremo inferior con un peso de 100 g. La temperatura de ensayo es de 40°C y la prueba dura 30 minutos (15 minutos con carga y 15 minutos sin carga). Como resultado se indica el desplazamiento en mm durante dicho tiempo de ensayo, a temperatura constante, expresado como valor máximo ["max"; desplazamiento máximo por el cizallamiento provocado durante 15 minutos de carga] y valor mínimo ["min"; desplazamiento por cizallamiento ("desplazamiento residual") tras 15 minutos de alivio; al retirar la carga se produce un retroceso por relajación]. Se indica el porcentaje de parte elástica ["elast"; parte elástica = (max - min)·100 / max].

Métodos de medición (especialmente de estructuras en tres capas):

60 Fuerza de adhesión sobre acero a 90° - cara descubierta y tapada (método de medición V1):

La fuerza de adhesión sobre acero se determina en un clima de ensayo a 23°C ± 1°C de temperatura y 50% ± 5% de humedad relativa. Las muestras se cortaron en tiras de 20 mm de ancho y se pegaron sobre una placa de acero. La placa de acero se limpia y se acondiciona antes de la medición. Para ello se friega primero con acetona y luego se deja airear 5 minutos para que se pueda evaporar el disolvente. La cara del laminado de tres capas opuesta al sustrato del ensayo se tapó luego con una hoja de aluminio de 50 µm, para evitar que la muestra se dilatara

durante la medición. Después la muestra de ensayo se pegó sobre el sustrato de acero, apretando la cinta cinco veces con un movimiento de vaivén de un rodillo de 2 kg, a una velocidad de 10 m/min. Inmediatamente después la placa de acero se colocó en un soporte especial que permite tirar de la muestra hacia arriba, en un ángulo de 90°. La fuerza de adhesión se midió con una máquina de ensayos de tracción. Al aplicar el lado tapado sobre la placa de acero, la cara descubierta del laminado de tres capas se lamina primero contra la hoja de aluminio de 50 µm, se quita el material separador y se pega sobre la placa de acero, se pasa el rodillo de manera similar y se mide.

Los resultados de la medición de ambas caras, descubierta y tapada, se indican en N/cm y son el promedio de tres mediciones.

Tiempo de resistencia al cizallamiento - cara descubierta y tapada (método de medición V2):

Las muestras se prepararon en un clima de ensayo a 23°C ± 1°C de temperatura y 50% ± 5% de humedad relativa. La muestra de ensayo se recortó a 13 mm y se pegó sobre una placa de acero. La superficie de unión es de 20 mm - 13 mm (longitud – anchura). La placa de acero se limpió y se acondicionó antes de la medición. Para ello se friega primero con acetona y luego se deja airear 5 minutos para que pueda evaporarse el disolvente. Después del pegado la cara descubierta se reforzó con una hoja de aluminio de 50 µm y se apretó dos veces con un movimiento de vaivén de un rodillo de 2 kg. A continuación se fijó un lazo en el extremo saliente del laminado de tres capas. Luego se colgó el conjunto en un dispositivo adecuado y se cargó con 10 N. Dicho dispositivo está constituido de manera que el peso carga la muestra en un ángulo de 179° ± 1°. Así se asegura que el laminado de tres capas no se pueda despegar del borde inferior de la placa. El tiempo de resistencia al cizallamiento medido, es decir el tiempo pasado entre la suspensión y la caída de la muestra, se indica en minutos y corresponde al promedio de tres mediciones. Para medir la cara tapada, primero se refuerza la cara descubierta con la hoja de aluminio de 50 µm, luego se quita el material separador y se pega sobre la placa de ensayo de manera análoga a la descripción. La medición tiene lugar en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa).

Ensayo de gancho de pared (método de medición V3):

La figura 4 muestra la disposición del método de ensayo. Una muestra de ensayo (3.1) sujeta entre dos placas de acero pulidas (3.2) de tamaño 30 mm x 30 mm se aprieta durante 1 minuto con una presión de 0,9 kN (fuerza P). Luego, en la placa de acero superior se atornilla un brazo de palanca de 9 cm de longitud y a continuación se carga con un peso de 1000 g (3.4). Se procura que el tiempo transcurrido entre el apriete y la carga no exceda dos minutos ((t ≤ 2 min).

Se mide el tiempo de aguante, es decir, el tiempo entre la suspensión y la caída de la muestra. Como resultado se indica en minutos el tiempo medio de aguante de una determinación por triplicado. El clima de ensayo es de 23°C ± 1°C y 50% ± 5% hr (hr: humedad relativa).

Se midieron respectivamente las caras descubierta y cubierta.

Productos químicos empleados, comercialmente disponibles

Compuesto químico	Nombre comercial	Fabricante	Nº CAS
Bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-Azobis(2-metilpropionitril), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
Resina adherente terpenofenólica (punto de reblandecimiento 110°C, índice de hidroxilo 45-60)	Dertophene® T110	DRT, Francia	73597-48-5
2,2'-(1,3-Fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol]	1,3-PBO	evonik AG	34052-90-9
2,2'-(1,4-Fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol]	1,4-PBO	evonik AG	7426-75-7
Copolímero estireno-2-isopropenil-2-oxazolina	Epocros RPS 1005	Nippon Shokubai Co.	30174-74-4
Ácido p-toluensulfónico monohidrato	-	Sigma-Aldrich	6192-52-5
Triarilfosfato isopropilado	Reofos® 65	Great Lakes, USA	68937-41-7
Esferas de vidrio huecas (densidad 0,28 g/cm ³ ; peso granel 0,166 g/cm ³ , diámetro de partícula 5-115 µm [rango]; 65 µm [valor promedio])	O-Cel® Hollow Glass Spheres 5028	Potters Industries	
Creta (densidad 2,74 g/cm ³ , peso granel 0,56 g/cm ³ , valor 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 [inicial]; 164 – 184°C [máx. exp.]	Expanceo® 092 DU 40	Akzo Nobel	
Todos los datos de especificación a 20°C			

Ejemplos de adhesivos de contacto

Preparación de los polímeros de partida para los ejemplos PSA B1 hasta B5

5 A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros examinados se preparan de manera convencional mediante polimerización en solución por radicales libres.

Polímero base P1

10 Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se cargó con 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). Tras 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 50 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. Después de 15 1 h se añadieron de nuevo 50 g de AIBN y 4 h más tarde se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol.

A las 5 y a las 7 h se reinició respectivamente con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Tras 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a la temperatura ambiente. El poliácrlato tiene un rendimiento del 99,6%, un valor K de 59, un contenido en sólidos del 54%, un peso molecular medio $M_w = 557.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 7,6.

20 Polímero base P2

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se cargó con 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, 150 g de dibenzoiltritiocarbonato y 66 kg de acetona. Tras 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 50 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. Después de 1 h se añadieron de nuevo 50 g de AIBN. A las 4 h se diluyó con 10 kg de acetona. A las 5 y a las 7 h se agregaron respectivamente 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Después de 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a la temperatura ambiente.

30 El poliácrlato tiene un rendimiento del 99,5%, un valor K de 43,9, un contenido en sólidos del 56,5%, un peso molecular medio $M_w = 407.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 2,4.

Polímero base P3

35 De manera análoga al ejemplo P1 se polimerizaron 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 inició dos veces respectivamente con 50 g de AIBN, dos veces respectivamente con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato y se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol (92,5:7,5). Tras 40 22 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a la temperatura ambiente.

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

45 Método 1: concentración / preparación del adhesivo termofusible:

Los copolímeros acrílicos (polímeros base P1 hasta P3) se liberan ampliamente de disolvente (contenido residual de disolvente $\leq 0,3\%$ en peso, véase en cada uno de los ejemplos) mediante una extrusora monohusillo (extrusora de concentración, BERSTORFF GmbH, Alemania). Como ejemplo se presentan los parámetros de concentración del polímero base P1. El número de revoluciones del husillo fue de 150 rpm, la intensidad del motor 15 A, se trabajó a un caudal de 58,0 kg/h. Para concentrar se hizo vacío en tres domos. Las presiones negativas fueron de 20 mbar y 300 mbar respectivamente. La temperatura de salida del hotmelt fue de aproximadamente 115°C. El contenido en sólidos tras esta etapa de concentración fue del 99,8%.

55 Método 2: preparación de los adhesivos termofusibles modificados y soportes viscoelásticos

Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados según el método 1 arriba descrito se transportaron directamente a una extrusora de doble husillo (de la firma WELDING Engineers, Orlando, USA; Model 30 MM DWD; diámetro del husillo 30 mm, longitud del husillo 1 = 1258 mm; longitud del husillo 2 = 1081 mm; 3 zonas) conectada en serie. Mediante un sistema dosificador de sólidos la resina Dertophene[®] T110 se introdujo en la zona 1 y se mezcló de forma homogénea. En las masas de los ejemplos MT 1 y MT 2 no se dosificó ninguna resina. En los ejemplos MT 3, MT 4 y MT 5 los correspondientes aditivos se introdujeron mediante el sistema dosificador y se mezclaron de forma homogénea. Como ejemplo se presentan aquí los parámetros descritos para la composición con resina del polímero base P1. El número de revoluciones fue de 451 rpm, la intensidad del motor fue de 42 A, se trabajó a un caudal de 30,1 kg/h. Las temperaturas de las zonas 1 y 2 fueron respectivamente de 105°C, la temperatura de la fusión en la zona 1 fue de 117°C y la temperatura de la masa en la salida (zona 3) de 100°C.

Método 3: preparación de las cintas adhesivas de la presente invención, mezcla con el sistema reticulante para la reticulación térmica y la aplicación del recubrimiento

5 Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados conforme a los métodos 1 - 2 se fundieron en una extrusora de alimentación (extrusora monohusillo de alimentación de la firma TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y con ella se transportaron como polímero fundido a una extrusora de doble husillo (de la firma LEISTRITZ, Alemania, ref. LSM 30/34). El grupo se calienta eléctricamente desde fuera y se enfría con aire mediante varias soplantes y está ideado para que una buena distribución del reticulante o del sistema reticulante-acelerante en la matriz polimérica garantice un corto tiempo de permanencia de la masa adhesiva en la extrusora. Con esta finalidad los ejes mezcladores de la
10 extrusora de doble husillo están dispuestos de manera que alternen elementos de transporte y de mezcla. La adición de los correspondientes reticulantes y acelerantes se efectúa con un equipo dosificador adecuado, si es preciso, en varios sitios (fig.1: puntos de dosificación 1.1 y 1.2), y dado el caso empleando coadyuvantes de dosificación en las zonas de transporte de la extrusora de doble husillo sin presión.

15 A la salida de la masa adhesiva compuesta, es decir mezclada con el reticulante o el sistema reticulante-acelerante, de la extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro) tiene lugar el recubrimiento según la fig. 1 sobre un material soporte en forma de cinta. El lapso entre la dosificación del sistema reticulante-acelerante y el moldeo o recubrimiento se designa como tiempo de aplicación. El tiempo de aplicación indica el espacio de tiempo disponible para conseguir con la masa adhesiva, mezclada con el reticulante o el sistema reticulante-acelerante, o
20 con la capa soporte viscoelástica un recubrimiento que tenga un buen aspecto óptico (libre de geles y partículas). El recubrimiento se efectúa a velocidades de la cinta entre 1 m/min y 20 m/min, el rodillo dosificador de la laminadora de 2 cilindros no se acciona.

25 En los siguientes ejemplos y en las tablas 1 hasta 3 se describen más detalladamente las formulaciones empleadas, los parámetros de elaboración y las propiedades alcanzadas.

Ejemplo B1

30 El polímero base P1 se polimeriza según el método de polimerización descrita, se concentra según el método 1 (contenido en sólidos 99,8%) y a continuación se mezcla con resina Dertophene[®] T110 según el método 2. Esta masa termofusible acrílica se compuso luego continuamente según el método 3 con el sistema reticulante formado por 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol], en este caso el 1,4-BPO de la firma EVONIK INDUSTRIES, Alemania (bis-2-oxazolina).

35 Descripción detallada: en la extrusora de doble husillo descrita en el método 3 se mezcló un flujo másico total de 533,3 g/min (correspondiente a 373 del polímero puro por minuto), formado por 70 partes de polímero P1 y 30 partes de resina Dertophene[®] T110, con 1,68 g/min del reticulante de bis-oxazolina 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (correspondiente a 0,45% en peso sobre polímero). La bis-oxazolina se dosificó con una bomba peristáltica en el punto de dosificación 1.1 (véase fig.1). Para facilitar la dosificación y mejorar la calidad de la mezcla, el sistema
40 reticulante utilizado se diluyó con el éster fosfórico (triarilfosfato isopropilado; Reofos 65, de la firma GREAT LAKES, USA) (relación respecto al reticulante 0,5:1). Los parámetros del proceso están resumidos en la tabla 2.

45 El tiempo de aplicación del compuesto terminado fue superior a 10 min, con una temperatura media de la masa de 125°C a la salida de la extrusora de doble husillo LEISTRITZ. El recubrimiento se realizó en una laminadora de 2 cilindros según la fig. 2, con temperaturas de 100°C en la superficie de cada rodillo y un gramaje de 110 g/m² sobre una lámina de PET de 23 µm. De la cinta adhesiva así elaborada se midió la fuerza de adhesión sobre acero a la temperatura ambiente y el desplazamiento por microcizallamiento a 40°C en función del tiempo de almacenamiento. Después de 18 días de almacenamiento a temperatura ambiente se mide un desplazamiento máximo de 220 µm para una parte elástica del 79%. Otros datos técnicos de adherencia del ejemplo B1 están resumidos en la tabla 3.
50 Con este ejemplo se demuestra que pueden elaborarse cintas adhesivas de grandes prestaciones que, entre otras cosas, se caracterizan por una buena adherencia sobre substratos polares y apolares (acero y polietileno) y buenas propiedades cohesivas, incluso bajo el efecto de la temperatura.

Ejemplo B2

55 El polímero base P1 concentrado según el método 1 y mezclado con la resina Dertophene[®] T110 según el método 2 (contenido en sólidos 99,8%) se compuso con el sistema reticulante-acelerante y se aplicó de manera análoga al ejemplo B1 mediante la extrusora de doble husillo.

60 El sistema reticulante-acelerante consta de

- 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol], aquí 1,4-BPO de la firma EVONIK INDUSTRIES, Alemania (bis-2-oxazolina) y
- ácido p-toluensulfónico monohidrato de la firma SIGMA ALDRICH (acelerante).

65 Análogamente al ejemplo B1 se agregó un 0,45% en peso de la 2-oxazolina bifuncional 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] y un 0,08% en peso del acelerante ácido p-toluensulfónico monohidrato (sobre copolímero acrílico, respectivamente) según el método 3. El número de revoluciones de la extrusora de doble husillo LEISTRITZ fue de

125 rpm, el caudal másico de 32,0 kg/h. El tiempo de aplicación fue de 5 minutos para una temperatura efectiva de masa de 130°C a la salida de la extrusora. Con la calandria según la fig. 2 se aplicó un recubrimiento de 110 g/m² de gramaje sobre una lámina de PET de 23 µm.

5 De la cinta adhesiva así elaborada se midió la fuerza de adhesión, los tiempos de resistencia al cizallamiento y el desplazamiento por microcizallamiento, en función del tiempo de almacenamiento de las muestras a la temperatura ambiente. Después de 12 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron unos tiempos de resistencia al cizallamiento superiores a 10.000 minutos a la temperatura ambiente. Esta muestra de cinta adhesiva se reticuló de manera análoga al ejemplo B1, determinable por el mismo recorrido máximo de cizallamiento de 210 mm y una parte elástica del 80% conforme al método de medición H3 "Ensayo de microcizallamiento", con lo cual se puede demostrar que el acelerante solo controla la cinética y el grado de reticulación es ajustado por la bis-oxazolina. En la tabla 3, bajo ejemplo B2, están listados más datos técnicos de adherencia.

Ejemplo B3

15 La polimerización del polímero empleado P2, la concentración, la mezcla con resina y la incorporación del sistema reticulante y el recubrimiento tienen lugar esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1.

El sistema reticulante utilizado en este caso consta de un

20 – 2,2'-(1,3-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol], aquí 1,3-BPO de la firma EVONIK INDUSTRIES, Alemania (bis-2-oxazolina)

25 Análogamente al ejemplo B1 se añadió un 0,55% en peso de la 2-bis-oxazolina bifuncional 2,2'-(1,3-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (respecto al copolímero acrílico). Éste presenta una distribución de la masa molecular mucho más estrecha en comparación con el ejemplo B1, pero tiene un valor K inferior, de 43,9, y en cuanto a las propiedades cohesivas los tiempos de resistencia al cizallamiento a 23°C y 70°C están ajustados de manera más moderada. Los tiempos de resistencia al cizallamiento a 23°C son de 3.600 min. En la tabla 1 se encuentran más detalles concretos de la masa.

Ejemplo B4

30 La polimerización del polímero empleado P2, la concentración, la mezcla con resina y la incorporación del sistema reticulante y el recubrimiento tienen lugar esencialmente del modo descrito en el ejemplo 1. Como diferencia, en el método 2 se incorporó además la carga de Creta Mikrosöhl® 40; para ello se adaptaron correspondientemente las formas geométricas de los husillos de mezcla de la extrusora de doble husillo empleada. El sistema reticulante aquí utilizado se eligió como en el ejemplo B3. Se añadió un 0,55% en peso de la 2-bis-oxazolina bifuncional 2,2'-(1,3-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (respecto al copolímero acrílico).

40 En comparación con la masa del sistema del ejemplo B3, la temperatura media de la masa a la salida de la extrusora de composición subió de 110°C hasta 117°C. Tanto las fuerzas de adhesión medidas, con 9,4, como los tiempos de resistencia al cizallamiento, con 5.300 min., son mejores respecto al ejemplo B3.

45 En la tabla 1 se encuentran más datos específicos de la masa, en la tabla 2 de los parámetros de proceso ajustados y en la tabla 3 de los resultados técnicos de adherencia, respectivamente en la línea B4.

Ejemplo B5

50 El polímero base P3 concentrado según el método 1 (contenido residual de monómero: 0,15% en peso) se compuso y se aplicó de modo análogo al ejemplo B1, según el método 3, mediante la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante-acelerante.

El sistema reticulante-acelerante consta de un

55 – copolímero de α-metilvinil-2-oxazolina-estireno, en este caso Epocros RPS-1005 de la firma NIPPON SHOKUBAI, Japón (oxazolina) y
– ácido p-toluensulfónico monohidrato de la firma SIGMA ALDRICH (acelerante).

60 Se añadió un 5% en peso de la oxazolina multifuncional y 0,1% en peso del ácido p-toluensulfónico monohidrato (sobre copolímero acrílico, respectivamente) según el método 3. El tiempo de aplicación fue superior a 5 minutos para una temperatura efectiva de la masa de 114°C a la salida de la extrusora. Con la calandria según la fig. 2 se aplicó un recubrimiento de 125 g/m² de gramaje sobre una lámina de PET de 23 µm.

65 Con el uso del reticulante o del sistema reticulante-acelerante de la presente invención la reacción de reticulación transcurre totalmente a través de los grupos funcionales del poliacrilato, incluso sin aporte de calor, en condiciones normales (temperatura ambiente). En general, tras un tiempo de almacenamiento de 5 hasta 14 días la reacción de reticulación está suficientemente acabada, de manera que se puede disponer de una cinta adhesiva o capa soporte utilizable. El grado final de reticulación y por lo tanto la cohesión definitiva de la masa se alcanza tras un tiempo de

almacenamiento a temperatura ambiente de 14 hasta 100 días, ventajosamente de 14 a 50 días, según el sistema reticulante-acelerante elegido, y como es de esperar antes, si la temperatura de almacenamiento es mayor.

5 La reticulación aumenta la cohesión de la masa adhesiva y por tanto también la resistencia al cizallamiento. Como ya es sabido estos grupos son muy estables, lo cual permite obtener unas cintas autoadhesivas muy resistentes al envejecimiento y al calor.

Ejemplos de soportes viscoelásticos y estructuras de tres capas

10 I. Preparación de la masa autoadhesiva

Autoadhesivo de poliacrilato 1 (PA1):

15 Un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 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 de 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 20 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. Tras 1 h de tiempo de reacción se añadieron de nuevo 20 g de AIBN. A las 4 y 8 h se diluyó respectivamente con 10,0 kg de la mezcla acetona/isopropanol (95:5). Para reducir los iniciadores residuales se agregaron respectivamente a las 8 y 20 10 h 60 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. La reacción se interrumpió a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente. A continuación el poliacrilato se mezcló con 0,4% en peso de acetilacetato de aluminio(III) (disuelto en al 3% en isopropanol), se diluyó con isopropanol hasta un contenido en sólidos del 30% y después se aplicó en solución sobre una hoja separadora siliconada (50 µm, de poliéster). El gramaje aplicado fue de 50 g/m² (velocidad de recubrimiento 2,5 m/min, canal de secado 15 m, temperaturas: zona 1: 50°C, zona 2: 70°C, zona 3: 25 95°C, zona 4: 105°C).

II. Preparación de los soportes viscoelásticos

30 Preparación de los polímeros de partida para los soportes viscoelásticos de los ejemplos VT 1 hasta 5

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros examinados se preparan por medio de una polimerización convencional de radicales libres en solución.

35 Polímero base HPT 1

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se cargó con 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 de 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 40 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. 1 h 40 más tarde se añadieron 60 g de AIBN y a las 4 h se diluyó con 14 kg de mezcla acetona/isopropanol. A las 5 y 7 h se reinició respectivamente con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. A las 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta la temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 57, un contenido en sólidos de 54,6%, un peso molecular medio $M_w = 714.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 7,6.

45 Polímero base HPT 2

Análogamente al ejemplo 1 se polimerizaron 65 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kg de acrilato de terc-butilo y 5 kg de ácido acrílico en 67 kg de acetona/isopropanol (95:5). Se inició dos veces respectivamente con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato y se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol (95:5). Tras 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 61,0, un contenido en sólidos del 53,2%, un peso molecular medio $M_w = 697.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 7,1.

55 Polímero base HPT 3

Se procedió de modo análogo al ejemplo 1. Se polimerizaron 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 inició dos veces, respectivamente, con 50 g de AIBN, dos veces, respectivamente, con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato (a las 36 y 44 h de tiempo de reacción) y se diluyó con 20 kg de mezcla acetato de etilo/isopropanol (97:3). Tras 48 h se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 61,0, un contenido en sólidos del 68,4%, un peso molecular medio $M_w = 567.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 11,8.

65 Polímero base HPT 4

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se cargó con 65 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 30 kg de

acrilato de terc-butilo, 5 kg de ácido acrílico, 100 g de ditiobenzoato de bencilo y 67 kg de acetona. Después de 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 50 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. 1 h más tarde se añadieron de nuevo 50 g de AIBN. A las 4 h se diluyó con 10 kg de acetona. A las 5 y 7 h se añadieron 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato, respectivamente. Tras 22 h se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 49,2, un contenido en sólidos del 59,2%, un peso molecular medio $M_w = 379.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 3,1.

Polímero base HPT 5

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se cargó con 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 de 45 minutos de barrido con nitrógeno en agitación el reactor se calentó a 58°C y se añadieron 40 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se efectuó constantemente a esta temperatura externa. Después de 1 h se añadieron 60 g de AIBN. A las 4 h se diluyó con 20 kg de acetona/isopropanol (95:5). A las 5 y 7 h se añadieron 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato, respectivamente. Tras 22 h se interrumpió la polimerización y se enfrió a temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 55, un contenido en sólidos del 55%, un peso molecular medio $M_w = 579.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 7,9.

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

Los copolímeros acrílicos HPT 1 - 5 se liberan de disolvente según el método 1 y a continuación, dado el caso, se mezclan con aditivos de manera análoga al método 2. Véanse los ejemplos individuales.

Método 4: preparación de las estructuras de tres capas con calandria de 2 rodillos

El proceso se efectuó del modo descrito en la fig. 3. La masa viscoelástica (3) recién compuesta con el reticulante o el sistema reticulante-acelerante y, dado el caso, aditivos se introduce en el resquicio de la calandria mediante la boquilla distribuidora (1). La transformación de la masa viscoelástica en un film viscoelástico tiene lugar entre los rodillos de la calandria W1) y (W2), en el resquicio formado por ambos, entre dos masas autoadhesivas (6a, 6b), que a su vez son transportadas sobre dos materiales soporte antiadherentes (5a, 5b). Ahí se produce simultáneamente el moldeo de la masa viscoelástica al grosor de capa deseado y su recubrimiento con los dos masas autoadhesivas aportadas. Para mejorar su anclaje a la capa soporte viscoelástica moldeada (4), las masas autoadhesivas (6a, 6b) se someten a un tratamiento corona (dispositivo corona de la firma VITAPHONE, Dinamarca, 100 W.min/m²) en la estación (8), antes de entrar en el resquicio de la calandria. Este tratamiento mejora la unión química con la capa soporte viscoelástica tras la elaboración de la estructura tricapa.

La velocidad con que la cinta pasa por la máquina de recubrimiento es de 30 m/min. A la salida del resquicio de la calandria se separa, si es preciso, uno de los soportes antiadherentes (5a) y el producto terminado de tres capas (9) se enrolla con el segundo soporte antiadherente restante (5b).

A continuación se presentan ejemplos concretos de preparación de las masas autoadhesivas y del recubrimiento de las cintas adhesivas según la presente invención, sin pretender limitarla innecesariamente con la elección de las formulaciones, configuraciones y parámetros indicados.

Ejemplo MT 1

El polímero base HPT1 se concentró según el método 1 (contenido en sólidos 99,7%) y a continuación se compuso continuamente según el método 3 en la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante formado por 2,2'-(1,3-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (1,3-BPO; 0,42% en peso respecto al poliacrilato).

El recubrimiento para producir el soporte viscoelástico VT1 a partir del polímero base HPT1 entre las capas de masa PA1 previamente aplicadas sobre hojas de poliéster siliconadas tiene lugar según el método 4 en la calandria de 2 rodillos a temperaturas de 100°C en los rodillos. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT1 fue de 880 µm. La potencia del tratamiento corona fue de 100 W.min/m². Tras siete días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adherencia de las caras descubierta y cubierta. Los datos del ejemplo MT 1 están resumidos en la tabla 4.

Ejemplo MT 2

El polímero base HPT2 se concentró según el método 1 (contenido en sólidos 99,8%) y a continuación se compuso continuamente según el método 3 en la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante formado por 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (1,4-BPO; 0,36% en peso respecto al poliacrilato). A continuación, análogamente al ejemplo 1, se llevó a cabo en la calandria de 2 rodillos el recubrimiento entre las capas de masa PA1 previamente aplicadas sobre hojas de poliéster siliconadas, según el método 4. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT2 fue de 850 µm. La potencia del tratamiento corona fue de 100 W.min/m². Tras siete días de almacenamiento a

temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adherencia de las caras descubierta y cubierta. Los datos del ejemplo MT 2 están resumidos en la tabla 4.

Ejemplo MT 3

El polímero base HPT3 se concentró según el método 1 (contenido en sólidos 99,7%) y a continuación se compuso según el método 2 con 5,5% en peso de esferas de vidrio huecas O-CEL® 5028 (de POTTERS INDUSTRIES) y después, continuamente según el método 3, en la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante-acelerante formado por 2,2'-(1,3-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (1,3-BPO; 0,42% en peso respecto al poliacrilato) y ácido p-toluensulfónico monohidrato (0,1% en peso respecto al poliacrilato). El recubrimiento para producir el soporte viscoelástico VT3 entre las capas de masa PA1 previamente aplicadas sobre hojas de poliéster siliconadas tiene lugar según el método 4 en la calandria de 2 rodillos a temperaturas de 100°C en los rodillos. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT3 fue de 800 µm. La potencia del tratamiento corona fue de 100 W.min/m². Tras siete días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adherencia de las caras descubierta y cubierta. Los datos del ejemplo MT 3 están resumidos en la tabla 4.

Ejemplo MT 4

El polímero base HPT4 se concentró según el método 1 (contenido en sólidos 99,7%) y a continuación se mezcló según el método 2 con 20% en peso de creta Mikrosöhl (Mikrosöhl® 40) y se compuso continuamente según el método 3 en la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante formado por 2,2'-(1,4-fenilen)bis[4,5-dihidrooxazol] (1,4-BPO; 0,34% en peso respecto al poliacrilato). El recubrimiento para producir el soporte viscoelástico VT4 entre las capas de masa PA1 previamente aplicadas sobre hojas de poliéster siliconadas tiene lugar según el método 4 en la calandria de 2 rodillos a temperaturas de 100°C en los rodillos. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT4 fue de 850 µm. La potencia del tratamiento corona fue de 100 W.min/m². Tras siete días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adherencia de las caras descubierta y cubierta. Los datos del ejemplo MT 4 están resumidos en la tabla 4.

Ejemplo MT 5

El polímero base HPT5 se concentró según el método 1 (contenido en sólidos 99,8%) y a continuación se mezcló según el método 2 con 3% en peso de microesferas huecas no expandidas Expance® 092 DU 40 (de la firma NOBEL, Alemania) y se compuso continuamente según el método 3 en la extrusora de doble husillo con el sistema reticulante-acelerante formado por un copolímero de α-metilvinil-2-oxazolona-estireno (Epocros RPS-1005; 2,5% en peso respecto al poliacrilato) y ácido p-toluensulfónico monohidrato (0,08% en peso respecto al poliacrilato). La mezcla se expandió en la extrusora con aporte de calor y a continuación se recubrió según el método 4 entre las capas de masa PA1 previamente aplicadas sobre hojas de poliéster siliconadas en la calandria de 2 rodillos, con temperaturas de 130°C en los rodillos. El grosor de capa del soporte viscoelástico VT5 fue de 800 µm. La potencia del tratamiento corona para el pretratamiento de las capas autoadhesivas fue de 100 W.min/m². Tras siete días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adherencia de las caras descubierta y cubierta. Los datos del ejemplo MT 5 están resumidos en la tabla 4.

De los datos de la tabla 4 se desprende que las cintas adhesivas de montaje de doble cara de la presente invención poseen muy buenos valores técnicos de adherencia. Es especialmente positivo el perfil equilibrado de las caras respectivas. A igual capa de masa adhesiva por ambas caras de la cinta adhesiva, éstas presentan casi los mismos datos técnicos de adherencia, lo cual indica una reticulación homogénea a través de la capa y es sorprendente para el especialista. Además estas cintas adhesivas de tres capas no se deslaminan. El anclaje entre las capas es muy bueno gracias al pretratamiento corona de las capas autoadhesivas y a la reticulación posterior de los soportes viscoelásticos adyacentes.

Tabla 1: datos específicos de la masa

Ejemplo	Polímero base	Valor K	Composición según el método 2		
			Polímero y aditivos	Materiales y cantidades	
		[]		Reticulante Acelerante	% en peso sobre polímero
B1	P1	59	70 partes polímero P1 + 30 partes resina DT 110	1,4-BPO	0,45
				-	-
B2	P1	59	70 partes polímero P2 + 30 partes resina DT 110	1,4-BPO	0,45
				Ácido p-toluensulfónico	0,08
B3	P2	43,9	70 partes polímero P3 +	1,3-BPO	0,55

ES 2 398 013 T3

			30 partes resina DT 110	-	-
B4	P2	43,9	49 partes polímero P3 + 21 partes resina DT 110 + creta Mikrosöhl® 40	1,3-BPO	0,55
				-	-
B5	P3	69,5	100 partes polímero P4	Epocros RPS-1005	5
				Ácido p-toluensulfónico	0,1
Valor K = método de medición A2 DT 110 = Dertophene® T110					

Tabla 2: parámetros del proceso

Ejemplo	Polímero base		Composición según el método 2		Parámetros de proceso									
	Polímero	Valor K	Proporción de aditivos		Caudal másico total DSE [kg/h]	N° de revoluciones [1/min]	Intensidad nominal DSE [A]	Presión a la salida DSE [bar]	Temp. de masa tras DSE [°C]	Rodillo dosificador RW	Rodillo de recubrimiento BW	Tiempo de aplicación [min]		
[]	[]	[]												
B1	P1	59	70 partes polímero P1 + 30 partes resina DT 110		32,0	110	15	12	125	100	100	mayor de 10		
B2	P1	59	70 partes polímero P2 + 30 partes resina DT 110		32,0	110	15	13	130	100	100	5		
B3	P2	43,9	70 partes polímero P3 + 30 partes resina DT 110		12,0	110	8	10	110	100	100	mayor de 7		
B4	P2	43,9	49 partes polímero P3 + 21 partes resina DT 110 + creta Mikrosöhl® 40		16,0	120	10	15	117	100	100	mayor de 7		
B5	P3	69,5	Polímero P4		10,0	100	14	20	114	100	100	mayor de 5		

DSE = extrusora de doble husillo; DT 110 = Dertophene® T110

Tabla 3: resultados técnicos de adherencia

Ejemplo	Polímero base	Valor K	Método de composición 2	Hoja soporte	Propiedades técnicas de adherencia tras 25 días de almacenamiento de las muestras a temperatura ambiente							
					Fuerza de adhesión acero [N/cm]	Fuerza de adhesión PE [N/cm]	Tiempo resist. al cizallamiento 10 N, 23°C [min]	Tiempo resist. al cizallamiento 10 N, 70°C [min]	MSW 40°C/parte elástica [µm] / [%]			
[]	Polímero	[]	Proporción de aditivos	[]								
B1	P1	59	70 partes polímero P1 + 30 partes resina DT 110	Hoja PET 23 µm	110	11,8	4,6	> 10.000	150	220/79		
B2	P1	59	70 partes polímero P2 + 30 partes resina DT 110	Hoja PET 23 µm	110	11,4	4,4	> 10.000	160	210/80		
B3	P2	43,9	70 partes polímero P3 + 30 partes resina DT 110	Hoja PET 23 µm	79	8,1	4,4	3.600	15	512/67		
B4	P2	43,9	49 partes polímero P3 + 21 partes resina DT 110 + creta Mikrosöhl® 40	Hoja PET 23 µm	80	9,4	3,1	5.300	28	430/73		
B5	P3	69,5	solo polímero P4	Hoja PET 23 µm	125	8,6	2,5	7.500	1.250	660/81		

Fuerza de adhesión sobre acero / PE = método de medición H1

Tiempo de resistencia al cizallamiento = método de medición H2

MSW = desplazamiento por microcizallamiento = método de medición H3

DT 110 = Dertophene® T110

Tabla 4: estructura de producto y datos técnicos de adherencia de los laminados de tres capas

Ejemplo	Laminado de tres capas		Grosor del soporte [µm]	Fuerza de adhesión acero [N/cm]		Tiempo resist. al cizallamiento 10 N, 23°C [min]		Ensayo de gancho de pared [min]		MSW 40°C/parte elástica [µm] / [%]
	Autoadhesivo 1	Capa soporte viscoelástica		Autoadhesivo 2	cara descubierta	cara cubierta	cara descubierta	cara cubierta	cara descubierta	
MT 1	50 g/m ² PA1	VT 1	880	22,9	23,2	> 10000	> 10000	2580	2795	284/91
MT 2	50 g/m ² PA1	VT 2	850	17,8	17,6	8850	8970	2876	2256	617/78
MT 3	50 g/m ² PA1	VT 3	800	20,7	20,2	> 10000	> 10000	9320	9360	346/79
MT 4	50 g/m ² PA1	VT 4	850	13,7	13,6	7540	7468	2880	2568	738/75
MT 5	50 g/m ² PA1	VT 5	800	13,5	13,6	> 10000	> 10000	> 10000	> 10000	967/76

Fuerza de adhesión sobre acero = método de medición V1
 Tiempo de resistencia al cizallamiento = método de medición V2
 Ensayo de gancho de pared = método de medición V3

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar polímeros reticulados homogéneamente, según el cual
- 5 – se añade al menos un reticulante a un polímero en estado fundido;
- el polímero en estado fundido se somete a un proceso posterior, que comprende la aplicación del polímero como recubrimiento sobre un material soporte,
- y se realiza una reacción de reticulación térmica mediante el reticulante, al menos parte de la cual tiene lugar tras el proceso posterior a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero,
- 10 caracterizado porque
- el reticulante comprende al menos un compuesto bifuncional, de manera que al menos ambos grupos funcionales son grupos oxazolino y
- el polímero presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con las oxazolininas mediante una reacción de acoplamiento, como reacción de reticulación térmica, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero.
- 15
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero reticulado homogéneamente sirve de base para una masa autoadhesiva.
3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero es un poliacrilato.
- 20
4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque adicionalmente, durante la reacción de reticulación, hay presencia de grupos funcionales que tienen efecto acelerante de la reacción de reticulación a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero.
- 25
5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reticulante es un sólido que solo funde por encima de la temperatura de fusión del polímero y que se puede incorporar homogéneamente en el polímero fundido.
- 30
6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como reticulante se emplea una oxazolina multifuncional.
7. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque como reticulante se usa una 2-oxazolina bifuncional o multifuncional.
- 35
8. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como los grupos funcionales del polímero capaces de reaccionar con las oxazolininas en una reacción de acoplamiento, como reacción de reticulación térmica, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero son total o parcialmente grupos carboxilo.
- 40
9. Método según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque como acelerante se usa un ácido de Brønsted, preferiblemente un ácido orgánico o mineral.
10. Método según una de las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque como acelerante se usa un ácido de Lewis.
- 45
11. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de reticulación tiene lugar, al menos parcialmente, a la temperatura ambiente.
- 50
12. Polímeros reticulados homogéneamente, sobre todo exentos de emulsionantes, que pueden obtenerse por un método según una de las reivindicaciones 1 a 10.

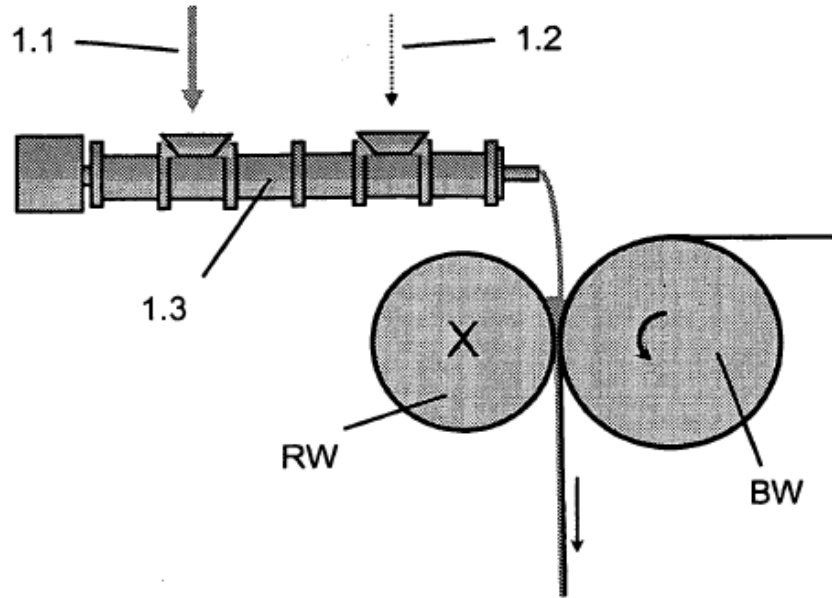


Fig. 1

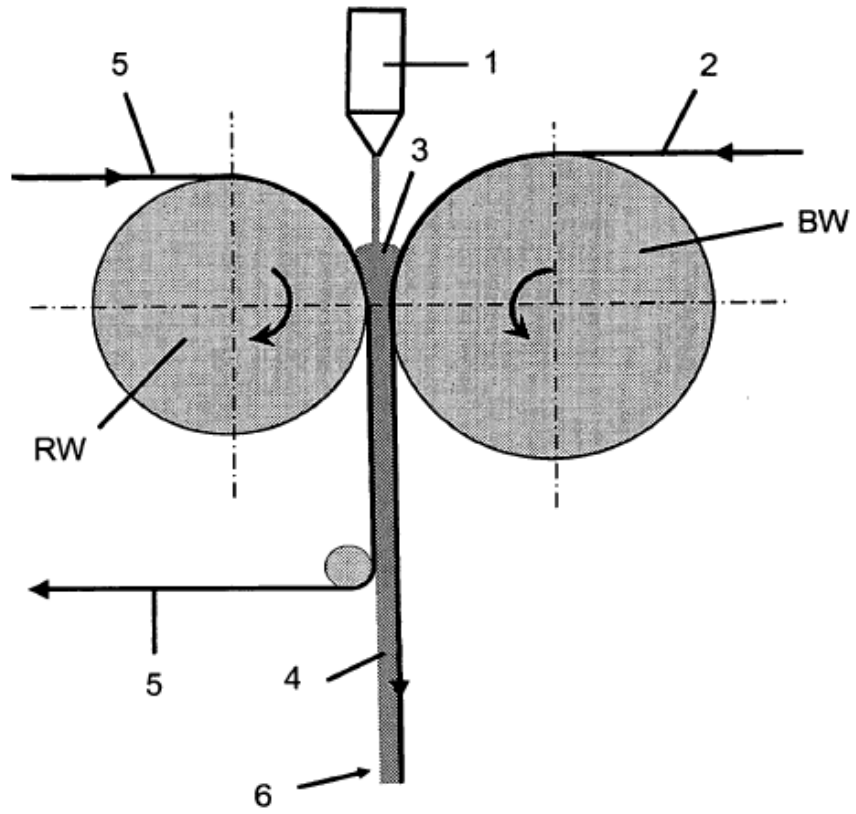


Fig. 2

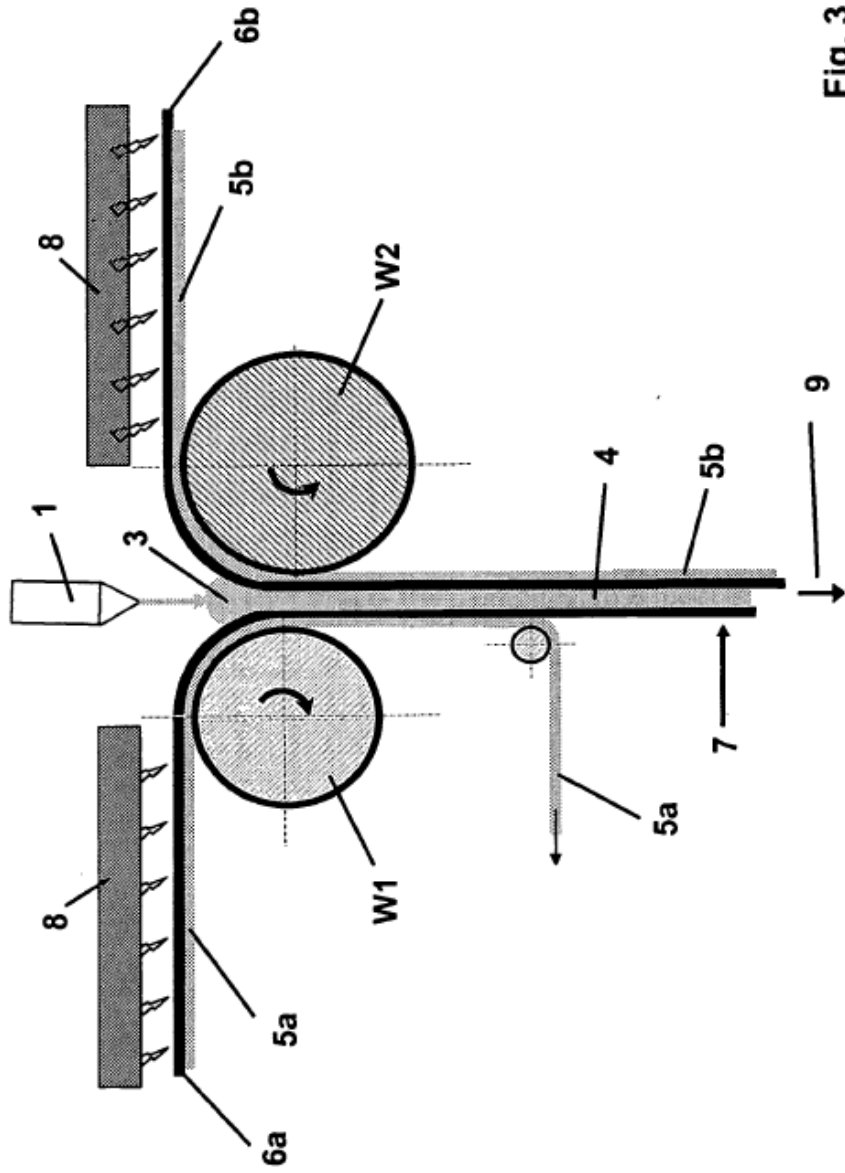


Fig. 3