

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 088**

51 Int. Cl.:

C09J 133/06 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2002 E 02002603 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1234864**

54 Título: **Masa adhesiva por contacto, con escasa desgasificación**

30 Prioridad:

24.02.2001 DE 10109067

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

25.11.2013

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**HUSEMANN, MARC, DR. y
ZÖLLNER, STEPHAN, DR.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 431 088 T3

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

DESCRIPCION

Masa adhesiva por contacto, con escasa desgasificación

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una masa adhesiva por contacto a base de (co-)polímeros del ácido acrílico y/o del ácido metilacrílico y/o sus derivados.

Los procedimientos de fusión en caliente (procedimiento "hotmelt") con la técnica de recubrimiento sin disolvente, son de creciente importancia para la obtención industrial de masas adhesivas por contacto. Las leyes de protección del medio ambiente y los costes crecientes de los procedimientos clásicos con disolventes, aceleran este desarrollo. Junto a los sistemas SIS (copolímeros estireno/isopreno/estireno) se aplican de forma creciente también polímeros de base acrílica a partir de la masa fundida en forma de una capa sobre materiales de soporte.

15 Para aplicaciones especiales, en particular en el campo de la electrónica, son necesarias bandas de adhesivo por contacto con una muy pequeña desgasificación. Las masas adhesivas por contacto empleadas se pueden obtener solamente mediante el procedimiento de "hotmelt", puesto que mediante los métodos convencionales con bandas adhesivas por contacto obtenidas por recubrimiento con una solución, siempre contienen una clara proporción de restos de disolvente.

20 Para este campo de aplicación son necesarias bandas acrílicas adhesivas por contacto, estables a la temperatura, resistentes al cizallamiento y con una desgasificación muy pobre. Restos de disolvente así como de monómero pueden evaporarse durante la aplicación, particularmente a temperatura elevada, y con ello conducen a una atmósfera que contiene disolvente. Con ello pueden causarse diferentes problemas. En primer lugar, algunos monómeros poseen una buena conductividad eléctrica, de manera que aumenta el peligro de un cortocircuito. Por otra parte, pueden destruirse mediante el disolvente o respectivamente los monómeros, piezas de plástico, así como aislantes. Por este motivo, se investiga el empleo de bandas acrílicas adhesivas por contacto, altamente purificadas, las cuales poseen una extremadamente pequeña tendencia a la desgasificación.

30 Se han hecho propuestas en una serie de documentos, de masas adhesivas por contacto con escasa desgasificación, o respectivamente para la obtención de las mismas. Por ejemplo, la patente US 5. 681. 654 describe una masa adhesiva por contacto con escasa desgasificación, a base de caucho. Esta masa adhesiva por contacto ha sido desarrollada especialmente para su aplicación en la construcción de automóviles, en donde se toleran grandes cantidades de desgasificación. Además las masas adhesivas de caucho empleadas presentan frente a los poliácridatos algunas desventajas específicas, por ejemplo una menor resistencia al cizallamiento por calor, y una tendencia al envejecimiento por medio de la oxidación de los enlaces dobles obtenidos. Puesto que en el campo de la electrónica aparece a menudo ozono, las masas adhesivas de caucho no son apropiadas para emplear en este campo de aplicación.

40 En la patente US 5.761.184 se describen materiales amortiguadores de las vibraciones, los cuales igualmente poseen una muy pequeña tendencia a la desgasificación. Un límite a la desgasificación tolerable no se indica en este documento. La patente EP 1003640 y la patente US 5763548 dan a conocer polímeros/masas adhesivas por contacto obtenidas mediante polimerización de ATRP viviente.

45 La patente EP 0621326 da a conocer una masa autoadhesiva a base de acrilato que puede obtenerse mediante el aumento de concentración de una solución de una masa de este tipo en una extrusora desgasificadora. Las patentes EP 0660187 y EP 1127934 dan a conocer una masa adhesiva por contacto a base de copolímeros de ácido acrílico/ácido metilacrílico.

50 La patente DE 198 07 752 A1 presenta una banda adhesiva exenta de "fogging", en donde como "fogging" (en inglés "empañamiento") se entiende la condensación de componentes volátiles evaporados del interior de un vehículo, en los cristales. Esta banda autoadhesiva comprende un soporte inempañable, sobre el cual se ha aplicado, por lo menos por una cara, una masa adhesiva sensible a la presión, inempañable. Como masa adhesiva se emplea de preferencia una masa adhesiva a base de un "hotmelt" de acrilato. Para el contenido de disolvente residual se establece un límite máximo de un 1% en peso.

55 Para lograr una suficiente resistencia al cizallamiento de las masas de poliácridato, imprescindible para la aplicación por ejemplo en bandas adhesivas, tiene lugar habitualmente después del tratamiento de fusión en caliente o después de la aplicación sobre un material de soporte, una reticulación de la masa adhesiva por contacto. Actualmente, los procedimientos de reticulación son procesos que se aplican la mayor parte de las veces, mediante irradiación con luz ultravioleta (UV) ó con rayos de electrones (ESH). Los procedimientos térmicos de reticulación con quelatos metálicos o isocianatos multifuncionales, los cuales se emplean de preferencia en los sistemas con disolventes, no se pueden emplear, o solamente se pueden emplear de una forma muy limitada, en la tecnología de fusión en caliente.

60

Para la obtención de bandas adhesivas por contacto de acrilato, las cuales deben poseer una desgasificación muy pequeña, es preferible la reticulación con rayos UV. Cuanto más rica en energía es la irradiación empleada, tanto más actúa la irradiación sobre la fragmentación de las cadenas de polímero o de los monómeros empleados, estos fragmentos conducen de nuevo a una elevación del valor de la desgasificación y a una limitación de la utilizabilidad del producto generado.

Junto al inconveniente de la fragmentación en el caso de la reticulación por irradiación de las masas adhesivas por contacto de acrilato, existen en este tipo de reticulación otras limitaciones. Así puede ocurrir por ejemplo, que no se logre una reticulación completa, en particular en las bandas adhesivas por contacto que presentan una aplicación de la masa sobre un soporte de más de 100 g/m². En el caso de la irradiación por rayos UV, puede ocurrir además de la fragmentación del fotoiniciador necesario para ello, que de nuevo se presenten los problemas ya expuestos más arriba, ya que también en este caso se liberan componentes volátiles.

Para la regulación de las necesarias propiedades técnicas de adhesión y contacto, se disuelven en las masas adhesivas o en las masas adhesivas por contacto, por regla general, resinas. Este concepto comprende según la norma DIN 55947 "productos sólidos, de duros a blandos, orgánicos, no cristalinos, con una distribución más o menos amplia de pesos moleculares [...]. Las resinas son por regla general solamente materias primas [...]". Las resinas incluyen naturalmente también, componentes fácilmente volátiles, de manera que la mezcla en el caso de la obtención de las masas acrílicas adhesivas por contacto es igualmente desventajosa puesto que estas masas adhesivas por contacto deben presentar un muy pequeño valor de desgasificación.

Para las bandas adhesivas por contacto, para cuyo empleo es necesario un comportamiento muy pequeño a la desgasificación, por ejemplo para la aplicación en la industria electrónica, se prefiere por lo tanto emplear masas adhesivas por contacto, las cuales no se reticulan ni térmicamente ni por una radiación rica en energía. Al mismo tiempo, debe evitarse el empleo de resinas.

El objetivo de la invención es el de ofrecer un procedimiento para la obtención de masas adhesivas por contacto con un muy pequeño procedimiento de desgasificación, en particular para el empleo en el campo electrónico, en cuya obtención se eviten las desventajas descritas más arriba y los problemas del estado actual de la técnica.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el comportamiento a la desgasificación de las masas adhesivas por contacto puede ser considerablemente disminuido cuando éstas se obtienen de tal forma que están en situación de formar dominios de múltiples fases.

En consecuencia, la inversión se refiere a un procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto a base de (co-)polímeros de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico y/o de sus derivados, los cuales presentan una estructura del dominio de por lo menos dos fases, así como un valor de la desgasificación inferior a 10 µg/g, referido sobre el peso de la masa adhesiva por contacto cuando la masa adhesiva por contacto según el procedimiento designado en la parte experimental como método Tesa, está ausente. Mediante el procedimiento según la invención se emplea una solución de poliacrilato que puede obtenerse mediante el procedimiento de rápida- transferencia de adición-fragmentación (procedimiento RAFT), y se concentra según las características de la reivindicación principal.

En una primera versión particularmente preferida del procedimiento según la invención para la obtención de la masa adhesiva por contacto, se emplean los (co-)polímeros por lo menos en parte, los copolímeros en bloques del tipo general P(A)-P(B)-P(A), en donde

- P(A) representa un bloque de homo o copolímeros de los monómeros A, el cual posee una temperatura de transición vítrea de -80 °C hasta 0 °C,
- P(B) representa un bloque de homo o copolímeros de los monómeros B, el cual posee una temperatura de transición vítrea de 20 °C hasta 175 °C,
- y los bloques de homo o copolímeros P(A) y los bloques de homo y copolímeros P(B) son insolubles entre sí.

En una segunda versión muy preferida, los bloques se reconducen siempre a otros monómeros, de manera que los (co-)polímeros por lo menos parcialmente son copolímeros de bloque del tipo general P(B)-P(A)-P(B), en donde

- P(A) representa un bloque de homo- o copolímeros del monómero A, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de - 80 °C hasta 0 °C,
- P(B) representa un bloque de homo- o copolímeros del monómero B, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C hasta 175 °C,
- y los bloques de homo- o copolímeros P(A) y los bloques de homo- o copolímeros P(B) son insolubles entre sí.

Los copolímeros de bloque pueden emplearse a este respecto completamente como bloques P (A) - P (B) - P (A) ó respectivamente completamente como bloques P (B)-P (A)-P (B). Pueden emplearse sin embargo también mezclas de estos copolímeros de tres bloques y/o copolímeros de dos bloques P (A) - P (B) y/o monómeros P (A) y/o P (B), en donde mediante la elección de la correspondiente composición pueden ser influidas las propiedades técnicas adhesivas de los copolímeros según se desee y según el empleo.

Son preferidos a este respecto los monómeros A, del grupo de los ésteres del ácido acrílico $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$ y/o los ésteres del ácido metacrílico $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, en donde los grupos R representan restos alquílicos desde 4 hasta 14 átomos de carbono, de preferencia desde 4 hasta 9 átomos de carbono.

Esta caracterización comprende tanto bloques P (A), los cuales constan exclusivamente de idénticas moléculas de A (cada vez con el mismo número de átomos de carbono), como también bloques que están basados en diferentes monómeros A, en donde los radicales R contienen desde 4 hasta 14 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de compuestos que pueden emplearse magníficamente en el sentido de la invención, de los grupos citados más arriba, son el n- butilacrilato, el n-pentilacrilato, el n- hexilacrilato, el n-heptilacrilato, el n-octilacrilato, el n-nonilacrilato y sus isómeros ramificados, como por ejemplo el 2-etilhexilacrilato.

Además, es muy favorable en el sentido de la invención, que por lo menos una parte de los monómeros A presentan un grupo R' funcional, el cual es capaz de una reticulación coordinativa.

Además, se ha descubierto que es muy ventajoso, cuando por lo menos una parte del monómero A presenta un grupo funcional R", el cual posee para los homo o los copolímeros P(A) y/o para el conjunto de polímeros de bloque, un efecto creciente de la cohesión.

Deben mencionarse aquí explícitamente los monómeros A, cuyo radicales son capaces tanto de una reticulación coordinativa, como también representan un efecto creciente de la cohesión para el bloque P(A), en los cuales también $\text{R}' = \text{R}''$.

Ejemplos particularmente preferidos para los compuestos con propiedades reticulantes coordinativas y/o propiedades de una cohesión creciente, son el hidroxietilacrilato, el hidroxipropilacrilato, el hidroxietilmetacrilato, el hidroxipropilmetacrilato, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el alcohol alílico, el anhídrido del ácido maleico, el anhídrido del ácido itacónico, el ácido itacónico, la acrilamida y el gliceridilmetacrilato, cuya enumeración no es excluyente.

Como monómero A se emplean opcionalmente además, hasta un 30% en peso de monómeros de vinilo de los siguientes grupos: ésteres de vinilo, éteres de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos aromáticos y heterociclos en la posición α .

También aquí deben mencionarse algunos ejemplos no excluyentes: el vinilacetato, la vinilformamida, la vinilpiridina, el etilviniléter, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo.

Como componente B se eligen de preferencia monómeros los cuales están en situación de formar la estructura de un dominio de 2 fases con los bloques de copolímeros P (A).

Ejemplos preferidos para compuestos, los cuales se emplean como componente B son los aromáticos de vinilo, los metilmetacrilatos, los ciclohexilmetacrilatos, los isobornilmetacrilatos. Ejemplos particularmente preferidos para el componente B son el metilmetacrilato y el estireno.

Otra característica preferida de estos copolímeros de bloque P(A)-P(B)-P(A) ó respectivamente P(B)-P(A)-P(B), es que el peso molecular está entre 5.000 y 600.000 gramos/mol, con mayor preferencia entre 20.000 y 300.000 gramos/mol. La proporción de los bloques de polímeros está ventajosamente entre 10 y 60 por ciento en peso del copolímero de bloques total, con mayor preferencia entre 15 y 40 por ciento en peso.

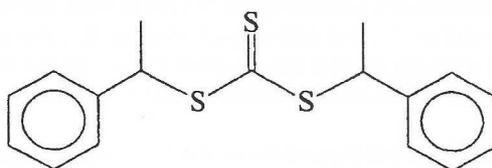
Para la obtención de los polímeros de bloque según la invención se emplea el procedimiento RAFT ("rapid addition-fragmentation chain transfer") (rápida transferencia de cadena por adición-fragmentación) o variantes del mismo, las cuales por ejemplo en la elección de los reguladores, pueden variar los iniciadores o respectivamente sus cantidades y frecuencia de la adición. Para la obtención se puede emplear un iniciador difuncional.

De preferencia pueden emplearse para la polimerización de los copolímeros de bloque, ditioésteres o tritiocarbonatos para el control de radicales. La polimerización puede tener lugar en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y/o agua o en substancia. De preferencia se

emplea tan poco disolvente como sea posible. El tiempo de polimerización es de - según el rendimiento y la temperatura -, entre 6 y 48 horas, en donde el rendimiento debe ser mayor de un 97%.

En el caso de la polimerización con disolventes se emplean de preferencia los ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como el acetato de etilo), los hidrocarburos alifáticos (como el n-hexano o n-heptano), las cetonas (como la acetona o la metiletilcetona), el éter de petróleo, o las mezclas de estos disolventes. Para la polimerización en medio acuoso o respectivamente, mezclas de disolventes orgánicos y disolventes acuosos se añaden a la polimerización, de preferencia emulsionantes y estabilizadores.

Como una variante muy preferida se efectúa el procedimiento RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) ("transferencia reversible de la cadena por adición-fragmentación"). El procedimiento está descrito con detalle en las patentes WO 98/01478 y WO 99/31144. Para la obtención de polímeros de bloques son apropiados, particularmente ventajosos, los tritiocarbonatos [Macromoléculas 2000, 33, 243-245]. En una variante muy ventajosa se emplea el tritiocarbonato (II) para la polimerización:



(II)

Después de la polimerización se concentra la solución de polimerización. Para garantizar un correspondiente pequeño valor de la desgasificación de la masa adhesiva por contacto acrílica, según la invención, se somete ventajosamente la masa de poliacrilatos obtenida de esta manera, a una purificación posterior.

En el caso del procedimiento según la invención, la concentración se efectúa como sigue: a la solución de poliacrilatos se añade después de efectuada la polimerización, un agente de arrastre, y la solución de poliacrilato mezclada con el agente de arrastre se conduce a una extrusora, en la cual la solución de poliacrilatos se somete a una destilación por arrastre de vapor. Mediante la concentración aparece una masa de poliacrilato la cual se procesa a partir de la masa fundida.

En una versión muy preferida, la cual tiene como objetivo en particular la utilización como masa adhesiva por contacto para bandas adhesivas, se aplica la masa de poliacrilato concentrada sobre un material de soporte.

En el procedimiento según la invención, el disolvente se elimina en una extrusora de concentración a presión reducida, en donde de preferencia el disolvente se separa por destilación en diferentes etapas de vacío. El agente de arrastre sirve para descargar el disolvente, las impurezas y los componentes volátiles.

En una variante perfeccionada del procedimiento según la invención se efectúa una purificación adicional en conexión con la concentración, en por lo menos otro paso, mezclando la masa de poliacrilato concentrada de nuevo consigo misma o con otro agente de arrastre y en la extrusora se efectúa otra destilación por arrastre de vapor en donde de preferencia se eligen temperaturas más altas y vacíos menores que en el paso de destilación anterior. A este respecto, se libera todavía disolvente, restos de monómero residuales e impurezas.

La extrusora en el paso de concentración es de preferencia una extrusora de dos helicoides que giran en el mismo sentido o en sentido contrario. La concentración y el paso de purificación adicional pueden efectuarse a este respecto, en una y la misma extrusora o en otra extrusora conectada a continuación. En el caso de que se empleen varias extrusoras, es favorable para el paso de purificación adicional, emplear la misma extrusora de dos helicoides, en donde puede escogerse que vayan en la misma o en contraria dirección.

Si se eligen adecuadamente las composiciones de monómeros, el desgaste de las masas de poliacrilato en la extrusora es pequeño. Si se emplean por ejemplo polímeros con pesos moleculares de aproximadamente 600.000 ($M_w = 600.000$ gramos/mol), la reducción del peso molecular en la extrusora es solamente de hasta un 5%.

En un método muy ventajoso, se puede emplear como agente de arrastre para la destilación en el procedimiento según la invención, el vapor de agua. Sin embargo, son también apropiados agentes de arrastre orgánicos habituales para el experto en la destilación por arrastre de vapor.

En la destilación por arrastre de agua el vapor de agua sirve como soporte para las sustancias más o menos volátiles que hay que eliminar de la masa adhesiva por contacto. Incluso, muchas sustancias de alto punto de ebullición, no miscibles en agua o solamente poco miscibles, se pueden destilar de esta manera ya aproximadamente a 100 °C, cuando se calientan juntamente con agua o se introduce vapor de agua durante la destilación.

Una variante con la cual puede efectuarse la destilación por arrastre de vapor de agua para la eliminación de componentes de alto punto de ebullición, tiene lugar mediante la destilación con vapor de agua sobrecalentado (a temperaturas de aproximadamente 130 °C).

Debido a la composición de la masa adhesiva por contacto, se puede prescindir de una reticulación posterior mediante irradiación actínica. Con ello se evita la aparición de fragmentos, de manera que el pequeño valor de la desgasificación no aumenta de nuevo.

Además, la masa adhesiva por contacto obtenida de esta manera, o respectivamente la banda adhesiva por contacto, puede ser opcionalmente calentada durante un corto período de tiempo. La aportación de calor puede efectuarse mediante irradiación, por ejemplo con rayos UV, IR, ó microondas. Las instalaciones de irradiación están ventajosamente acopladas con un dispositivo de aspiración. La masa adhesiva por contacto está de preferencia calentada mediante irradiación con rayos IR en la región de longitud de onda alrededor de 1700 cm⁻¹, en donde la temperatura de la masa adhesiva por contacto es por lo menos de 100 °C, de preferencia 120 °C ó superior, mientras no se sobrepase un valor límite superior de 170 °C.

Se reivindica además, una banda adhesiva, en particular para el empleo en la industria electrónica, sobre un material de soporte por uno o ambos lados, con una capa aplicada de masa adhesiva por contacto a base de (co-)polímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico y/o de sus derivados, los cuales presentan la estructura de un dominio de por lo menos dos fases, así como un valor de desgasificación inferior a 10 µg/gramo, en las condiciones ya indicadas anteriormente, así como una banda adhesiva por contacto con una masa adhesiva por contacto como se describe en las versiones individuales.

Una versión muy ventajosa de esta banda adhesiva según la invención, tiene un material de soporte con una muy pequeña tendencia a la desgasificación, de preferencia inferior a 5 µg/gramo, de forma ideal, inferior a 3 µg/gramo.

Ejemplos

Métodos de ensayo

Una tira de 13 mm de ancho de banda adhesiva, se aplica sobre una superficie de acero lisa y limpia. La superficie de aplicación es de 20 mm x 13 mm (largo x ancho). A continuación se procede como sigue:

Ensayo A1: a temperatura ambiente se fija un peso de 1 kg en la banda adhesiva, y se mide el tiempo que transcurre hasta que se desprende el peso en cuestión.

Ensayo A2: a 70 °C se fija un peso de 1 kg en la banda adhesiva, y se mide el tiempo que transcurre hasta que se desprende el peso en cuestión.

Los tiempos medidos de estabilidad al cizallamiento se expresan cada vez en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Medición del valor de desgasificación ("método tesa"; ensayo B):

Preparación de la muestra

Las masas adhesivas se recubrieron sobre una lámina de PET por el procedimiento de "hotmelt". La aplicación de la masa fue de aproximadamente unos 50 g/m². Después o antes de la irradiación con rayos UV se cortó de la muestra un trozo de muestra de un tamaño aproximado de 40 cm², se roció con perlas de vidrio (diámetro: 60 - 80 µm), y enrollado sobre sí mismo se transfirió a un vial "headspace" (espacio de cabeza) de 25 ml. La muestra se calentó durante 1 hora a 100 °C a presión normal y a continuación se inyectaron los componentes volátiles desde el "Dampfraum" ("espacio de vaporización" o "headspace") en el GC.

Análisis

Los componentes fácilmente volátiles se determinaron mediante GC-MS. Como aparatos de medición se emplearon:

GC: Hewlett Packard HP 5890 serie II

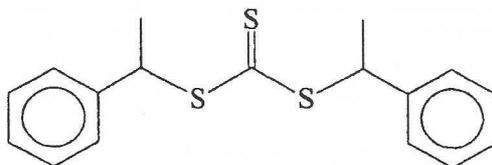
MS: Hewlett Packard HP 5989 A

Para la medición se montó una columna DB-5 de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interior, y 1 μm de grueso de película. La medición se efectuó con un programa de temperatura a 50 $^{\circ}\text{C}$ (3 minutos) - 150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 260 $^{\circ}\text{C}$ (2 minutos). Como gas soporte se empleó el hidrógeno (90 kPa) con un flujo de 1 ml/minuto. La relación de "split" ("división") fue de 1:10.

La cuantificación del pico en la GC se efectuó frente a un estándar externo.

Obtención del tritiocarbonato:

Como regulador se obtuvo el siguiente tritiocarbonato (II) según "Macromoléculas 2000", 33, 243-245 y Synth. Commun. 1988, 18, 1531 - 1536:



(II)

El Vazo 67TM (Du Pont) obtenible comercialmente es el compuesto químico 2,2'-azobis(2-etilnitrilo del ácido propiónico).

Ejecución de las polimerizaciones

Poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (A)

En un matraz Schlenk de 500 ml se introdujeron 400 ml de estireno y 3,47 g del tritiocarbonato (II) (0,01172 moles), se desgasificó el recipiente tres veces y a continuación se efectuó la polimerización en atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 120 $^{\circ}\text{C}$ y se polimerizó con agitación durante 30 horas. Para la separación se enfrió a temperatura ambiente, el polímero se disolvió en 1000 ml de diclorometano y a continuación se precipitó en 7,5 litros de metanol con fuerte agitación. El precipitado se separó por filtración sobre una frita y a continuación se analizó mediante GPC ($M_n = 23500$, $M_w/n = 1,32$).

Ejemplo 1

Se cargó un reactor convencional para la polimerización con radicales, con 32 g de poliestireno (A) funcionalizado con tritiocarbonato, 442 g de 2-etilhexilacrilato, 4,5 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67TM (de la firma DuPont). Después de 20 minutos de pasar argón a través de la masa y desgasificar dos veces, se polimerizó el redactor, con agitación a 70 $^{\circ}\text{C}$ y alta temperatura durante 16 horas.

Para el aislamiento se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó el polímero de bloques PS-P(EHA/AS)-PS con acetona a un 50% y a continuación se recubrió mediante una rasqueta convencional sobre un soporte de PET de 23 μm de grueso, impreso con Saran, de escasa desgasificación ($< 2 \mu\text{g}/\text{g}$ de componentes volátiles según el método de ensayo B), y a continuación se secó mediante 5 diferentes etapas, con 60, 80, 100, 120 y 120 $^{\circ}\text{C}$. El promedio de residencia en cada etapa de temperatura fue de 80 segundos. La cantidad de masa aportada fue de 50 g/m^2 . A continuación se sometió a un ensayo según los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 2

Un reactor convencional para la polimerización con radicales, se cargó con 3,2 kilos de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (A), 44,2 kilos de n-butylacrilato, 4,5 kilos de ácido acrílico y 0,12 kilos de Vazo 67TM (de la firma DuPont). Después de 20 minutos de borboteo con argón y desgasado dos veces, se polimerizó el rector con agitación a 70 $^{\circ}\text{C}$ a alta temperatura durante 16 horas.

Para el aislamiento se enfrió a temperatura ambiente y el bloque de polímeros PS-P(BA/AS)-PS se concentró mediante una extrusora de un solo helicoide (Bersdorff) con tres unidades de desgasado. Las etapas de vacío fueron de 200 mbars, 60 mbars y 9 mbars. El rendimiento en solución de alimentación fue de 40 kg/hora , y la

solución de entrada se precalentó mediante un precalentador de la alimentación a 120 °C. La temperatura de entrada de la masa de adhesivo por contacto por fusión de acrilato fue aproximadamente de 130 °C.

A continuación, se introdujo vapor de agua a través de la masa adhesiva por contacto por fusión durante 2 minutos, se purificó la mezcla de agua/impurezas en una extrusora de dos helicoides funcionando ambos simultáneamente (Welding Engineers), y a continuación, la masa adhesiva de la masa fundida se aplicó formando una capa mediante una tobera de ranura ancha sobre un soporte PET de 23 µm tratado con una imprimación Saran, de escaso desgaseado (< 2 µg/g de componentes volátiles, según el método de ensayo B). La aplicación de masa fue de 50 gramos/m². A continuación se comprobó mediante los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo 3

Se procedió análogamente al ejemplo 2. La masa adhesiva por contacto se aplicó en forma de una capa a partir de la masa fundida mediante una tobera de ranura ancha sobre un soporte de PET de 23 µm de grueso, tratado con una imprimación de Saran, de escaso desgaseado (2 µg/gramo de componentes volátiles según el ensayo B). La aplicación de la masa fue de 50 g/m². A continuación se recoció en 3 diferentes pasos a 120, 130 y 130 °C. La duración promedio de la estancia en cada zona de temperaturas fue de 60 segundos. A continuación se comprobó mediante los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo comparativo V1

Se aplicó la resina UV-AC 203TM (BASF AG) formando una capa con un aparato para recubrimientos de "hotmelt" sobre un soporte PET de 23 µm de grosor tratado con la imprimación Saran, de escaso desgaseado (< 2 microgramos/gramos de componentes volátiles según el método de ensayo B). La masa aportada fue de 50 g/m². A continuación se comprobó con los métodos de ensayo A y B.

Ejemplo comparativo V2:

Se recubrió la resina UV-AC 203TM (BASF AG) con un aparato para recubrimientos "hotmelt" sobre un soporte PET de 23 µm de grueso, de escaso desgaseado (< 2 pg/g de componentes volátiles según el método de ensayo B), tratado con una imprimación Saran, y a continuación se irradió con una instalación de rayos UV (Eltosch; con irradiador de presión media de mercurio, 120 W/cm² a pleno rendimiento) dos veces con 20 m/minuto. La aplicación de masa fue de 50 g/m².

A continuación se comprobó de acuerdo con los métodos de ensayo A y B.

Resultados

Los resultados de los desgaseados están mostrados en la tabla 1

Tabla 1

Ejemplo	Componentes volátiles [µg/g]
1	8
2	7
3	9
V1	150
V2	240

Los resultados muestran que las resinas UV-ACTM estimadas con una pequeña desgasificación, contienen todavía muy grandes cantidades de componentes fácilmente volátiles (V1). Cuando se emplea la resina UV-AC 203TM para un recubrimiento de "hotmelt" y se reticula con un irradiador UV-C convencional, entonces toda la banda adhesiva por contacto, posee todavía componentes volátiles de aproximadamente 240 µg/gramo de masa adhesiva (V2). Como componentes volátiles se detectaron los siguientes compuestos: la acetona, el 2-metil-pentano, el 3-metil-pentano, el hexano, el acetato de etilo, el 2-metil-1-propranol, el 1-butanol, el 2,4-dimetil-pentano, el ciclohexano, el 3-metil-hexano, el 1,2-dimetilciclopentano, el heptano, el metilciclohexano, el tolueno, el 3-metil-heptano, el etilbenceno, el p-xilol, el éster butílico del ácido 2-propanoico, el 1,3-dimetilbenceno, el benceno, el éster butílico del ácido fórmico, el butanol y el isobuteno. Estas cantidades medidas son demasiado grandes para las aplicaciones sensibles en la industria eléctrica y electrónica. Por el contrario, los copolímeros en bloque de acrilato de los ejemplos 1 a 3 muestran un comportamiento a la desgasificación claramente mejor. Las tres masas adhesivas por contacto satisfacen la norma de menos de 10 µg/gramo de componentes volátiles. Puesto que mediante la formación de dominios de los bloques de poliestireno no es necesaria ninguna reticulación (ver tabla 2) no se forma ninguno de los componentes volátiles adicionales, como ocurre habitualmente mediante la irradiación actínica empleada para la reticulación. De esta manera pueden obtenerse bandas adhesivas por contacto con un comportamiento a la desgasificación particularmente favorable.

En la tabla 2 se muestra la resistencia al cizallamiento de los ejemplos:

En la tabla siguiente se muestran las propiedades técnicas de adhesividad de estas masas.

Tabla 2

Ejemplo	SSZ RT / A1	SSZ / 70 °C / A2
1	+ 10000	+ 10000
2	+ 10000	+ 10000
3	+ 10000	+ 10000
V1	5	>5
V2	755	185
SSZ: tiempos de parada del cizallamiento en minutos		

- 5 Los ejemplos 1 a 3 demuestran que los copolímeros de bloques de acrilato poseen un muy alto cizallamiento por la formación de dominios de bloques duros. La muestra de referencia V1 no reticulada no posee por el contrario casi ninguna cohesión. El ejemplo de referencia V2 es particularmente resistente al cizallamiento mediante la reticulación UV.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una masa adhesiva por contacto a base de (co-)polímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus derivados, los cuales presentan una estructura de dominio de por lo menos dos fases así como un valor de desgasificación inferior a 10 µg/gramo, referidos al peso de la masa adhesiva por contacto, cuando la masa adhesiva por contacto se calienta una hora a 100 °C a la presión normal y a continuación, los componentes fácilmente volátiles desaparecen por cromatografía de gases (GC-MS) [método tesa; columna DB-5 de 60 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interior, 1 µm de grueso de película; programa de temperatura a 50 °C (3 minutos) - a 150 °C/minuto - a 260 °C (2 minutos); gas so porte: hidrógeno (90 kPa) con un flujo de 1 mililitro/minuto; relación de división 1:10; cuantificación frente a un estándar externo], en el cual se emplea una solución de poliacrilato obtenida mediante la polimerización por radicales mediante el procedimiento de "transferencia rápida de adición-fragmentación (RAFT)", caracterizado porque:
- se añade un agente de arrastre a la solución de poliacrilato después de efectuada la polimerización,
 - se conduce a una extrusora la solución de poliacrilato mezclada con el agente de arrastre, en donde la solución de poliacrilato es sometida a una destilación con arrastre de vapor,
 - de manera que mediante la concentración aparece una masa de poliacrilato que puede procesarse a partir de la masa fundida
- y la masa de poliacrilato concentrada se aplica eventualmente sobre un material de soporte.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, a continuación de la concentración se efectúa en por lo menos otro paso, una purificación adicional, mezclando la nueva masa de poliacrilato concentrada con el mismo agente de arrastre u otro agente de arrastre, y en la extrusora se efectúa otra destilación por arrastre de vapor, en donde se escogen siempre mayores temperaturas y menores vacíos que en el paso de destilación precedente.
3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, por lo menos la extrusora en el paso de concentración es una extrusora de dos helicoides que giran en el mismo sentido o en sentido contrario.
4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, como agente de arrastre se emplea el vapor de agua.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, los (co-)polímeros son, por lo menos parcialmente, polímeros de bloques del tipo general P(A)-P(B)-P(A), en donde
- P(A) representa un bloque de homo o copolímeros de los monómeros A, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de -80 °C hasta 0 °C,
 - P(B) representa un bloque de homo o copolímeros de los monómeros B, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C hasta 175 °C,
 - y los bloques de homo- o copolímeros P(A) y los bloques de homo- ó copolímeros P(B) son insolubles el uno en el otro.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque, los (co-)polímeros son, por lo menos parcialmente, copolímeros de bloques del tipo general P(B)-P(A)-P(B), en donde
- P(A) representa un bloque de homo- o copolímeros de los monómeros A, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de -80 °C hasta 0 °C,
 - P(B) representa un bloque de homo o copolímeros de los monómeros B, el cual tiene una temperatura de transición vítrea de 20 °C hasta 175 °C,
 - y los bloques de homo- o copolímeros (A) y los bloques de homo o copolímeros P(B) son insolubles entre sí.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque, los monómeros A se escogen del grupo formado por los ésteres del ácido acrílico $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}$ y/o los ésteres del ácido metacrílico $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, en donde los grupos R representan radicales alquilo desde 4 hasta 14 átomos de carbono, de preferencia desde 4 hasta 9 átomos de carbono.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque, por lo menos una parte de los monómeros A presenta un grupo funcional R', el cual es capaz de una reticulación coordinativa.
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque, por lo menos una parte de los monómeros A presenta un grupo funcional R", el cual posee para el homo- o copolímero P(A) y/o para el conjunto de copolímeros de bloque, un efecto creciente de cohesión.