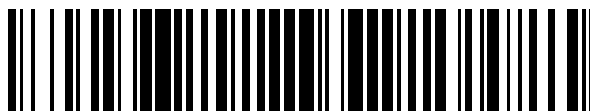


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 978**

51 Int. Cl.:

C09J 7/00 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 9/00 (2006.01)

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10762815 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2480617**

54 Título: **Composiciones acrílicas para adherirse a sustratos con baja energía superficial**

30 Prioridad:

24.09.2009 US 245431 P

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

09.04.2014

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
150 North Orange Grove Blvd.
Pasadena, CA 91103 , US**

72 Inventor/es:

**BARTHOLOMEW, ERIC, L.;
BOTTORF, WILLIAM, L.;
HEIMBACH, KYLE, R.;
LESTER, CHRISTOPHER, L.;
MILLER, BRANDON, S. y
ZAJACZKOWSKI, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 453 978 T3

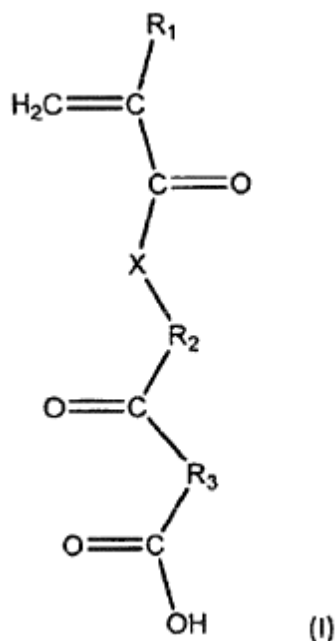
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Composiciones acrílicas para adherirse a sustratos con baja energía superficial

La presente invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión. En particular, la invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión que se adhieren a sustratos que tienen baja energía superficial y/o alta energía superficial.

- 5 Los adhesivos de acrilato sensibles a la presión son bien conocidos en la técnica. Muchos de estos adhesivos son copolímeros de un éster de alquilo de ácido acrílico y una porción menor de un comonomero polar. Debido a la presencia del comonomero polar estos adhesivos generalmente no se adhieren bien a superficies con baja energía y aceitosas (p. ej., superficies que tienen una tensión superficial crítica de humectación no mayor que aproximadamente 35 dinas/cm).
- 10 El adhesivo sensible a la presión según la presente invención comprende el producto de reacción de (a) de 25 a 95 partes en peso de un éster de ácido acrílico monofuncional de un alcohol monohídrico, que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, cuyo homopolímero tiene una T_g inferior a 0°C, (b) de 15 a 60 partes en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional, en donde el componente (b) es al menos un monómero apolar etilénicamente insaturado cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad no mayor de 10,50 y una T_g mayor de 15°C, (c) de
- 15 aproximadamente 5 a aproximadamente 35 partes en peso de al menos un polar monómero etilénicamente insaturado con la estructura genérica de Fórmula I, de 0,005 a 1 por ciento en peso, referido al peso combinado de los monómeros, de un agente de reticulación seleccionado de entre uno o más de isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, ésteres de titanio, quelatos, aziridinas, carbodiimidas, quelantes metálicos, oxazolinas, ácidos carboxílicos, aminas, reacción de adición de hidroxilo con hidruro de silicio amina, mercaptano,
- 20 acetoacetato, ácido fosfórico, hidroxilo o epoxi acrilato, preferiblemente seleccionados de entre triazinas y monómeros de acrilato de alquilo multifuncionales,

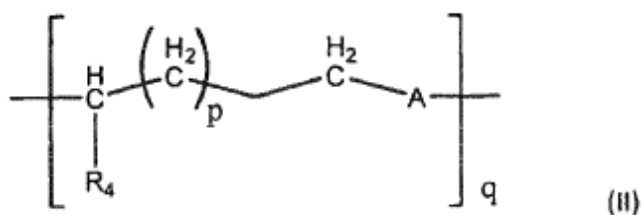


donde en la estructura de fórmula I

R₁ = H o CH₃

25 X = O o N

R₂ = Fórmula II



en donde R_4 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, clorometilo, metilol, fenilo, metoxifenilo, metoxibutilo y metoxialilo. P es un número entero de 0 a 3, q es un número entero de 1 a 3; R_3 es un alquilo divalente insaturado o un grupo alquilo sustituido de 2 a 4 átomos de carbono o un anillo alifático carbocíclico divalente saturado o insaturado de 4 a 9 átomos de carbono, y preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono; y A es un miembro seleccionado del grupo que consiste en O, NH o NR_1 donde R_1 se definió anteriormente.

El parámetro de solubilidad mencionado en la presente memoria se calcula por la técnica descrita en Fedors, *Polym. Eng. and Sci.*, 14:147 (1974). Un monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad mayor de 10,50 cuando se mide por la técnica de Fedors en la presente memoria se denomina monómero polar, mientras que un monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad de 10,50 o menos cuando se mide por la técnica de Fedors en la presente memoria se denomina monómero apolar.

La invención proporciona adhesivos sensibles a la presión que, en virtud de la incorporación de un monómero apolar etilénicamente insaturado (componente (b)) junto con un monómero etilénicamente insaturado polar en cantidades de 5-35 partes (componente (c)), presentan buena adherencia a superficies con baja energía (p. ej., plásticos, tales como los plásticos de poliolefinas). Los adhesivos presentan también una buena adherencia a superficies con alta energía como el acero inoxidable.

Los adhesivos son menos tóxicos que otros adhesivos convencionales que contienen, por ejemplo, acrilatos con heteroátomos polares. Los adhesivos presentan además buenas propiedades de cizallamiento tanto a altas como a bajas temperaturas, particularmente cuando se incluye una pequeña cantidad de comonómero polar.

Los adhesivos ofrecen la ventaja adicional de una menor sensibilidad a la humedad y una tendencia menor a corroer metales tales como cobre.

Fundamentalmente, los ASP requieren un delicado equilibrio de las propiedades viscosas y elásticas que dan como resultado un equilibrio cuádruple de adherencia, cohesión, estiramiento y elasticidad. En esencia, los productos de ASP tienen cohesividad y elasticidad suficientes de manera que, a pesar de su adhesividad agresiva, se pueden manipular con los dedos y retirar de las superficies lisas sin dejar residuos. El uso comercial general no autoriza la extensión del término ASP a abarcar cintas y adhesivos simplemente porque son "pegajosos" o porque se adhieren a un determinado tipo de superficie.

Los adhesivos sensibles a la presión de esta invención muestran una buena adherencia a tanto a superficies con baja energía tales como polipropileno como a superficies con alta energía tales como el acero inoxidable. En ambos casos, la resistencia al despegado a 90°C después de 72 horas en reposo es de al menos 2 lbs/0,5 pulg. (0,7 kp/cm), preferiblemente al menos 2,5 lbs/0,5 pulg. (0,9 kp/cm), y más preferiblemente al menos 3 lbs/0,5 pulg. (1,1 kp/cm) medidos por el Procedimiento de ensayo B, más adelante. Los adhesivos también presentan buenas propiedades de resistencia de cohesión medidas por la resistencia al cizallamiento. Preferiblemente, la resistencia al cizallamiento tanto a temperatura ambiente como a 70°C es mayor de 50 minutos, más preferiblemente mayor de 1.000 minutos, e incluso más preferiblemente mayor de 10.000 minutos medida por el Procedimiento de ensayo C, más adelante. Estas propiedades se logran controlando la composición monomérica para conseguir la polaridad adecuada (medida por el parámetro de solubilidad de los homopolímeros de cada uno de los monómeros determinada por la técnica de Fedors) y las propiedades reológicas (T_g , medida por la temperatura máxima para la $\tan \delta$ de 1 radián/segundo del polímero adhesivo). Una lista de varios monómeros corrientes y sus respectivos parámetros de solubilidad de Fedors se muestra en la tabla 1. La tabla 1 se subdivide en cuatro secciones: monómeros de acrilato de T_g baja, monómeros de acrilato de T_g alta, monómeros de metacrilato de T_g alta y monómeros de vinilo.

Tabla 1

PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE FEDORS	
Unidad repetida	Unidad repetida de parámetros de solubilidad (cal/cm^3) ^{0,5}
Acilato de octadecilo (AOD)	8,99
Acilato de laurilo (AL)	9,15
Acilato de isooctilo (AIO)	9,22
Acilato de 2-etilhexilo (2-AEH)	9,22
Acilato de butilo (AB)	9,77
Acilato de propilo (PA)	9,95

PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE FEDORS	
Unidad repetida	Unidad repetida de parámetros de solubilidad (cal/cm ³) ^{0,5}
Acrilato de etilo (AE)	10,20
Acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (ATMC)	9,35
Acrilato de isobornilo (AIB)	9,71
Acrilato de ciclohexilo (ACH)	10,16
N-octilacrilamida (NOA)	10,33
Acrilato de tetrahidrofurfurilo (ATHF)	10,53
Acrilato de metilo (AM)	10,56
Acrilato de glicidilo (AG)	11,32
Acrilato de 2-fenoxietilo (A2-PhE)	11,79
N-vinilcaprolactama (NVC)	12,10
N,N-dimetilacrilamida (DMA)	12,32
N-vinil-2-pirrolidona (NVP)	13,38
Ácido acrílico (AA)	14,04
Metacrilato de metilo (MAM)	9,93
Metacrilato de etilo (MAE)	9,72
Metacrilato de propilo (MAP)	9,57
Acetato de vinilo	10,56
Estireno	11,87

El carácter reológico del polímero adhesivo puede ser descrito parcial pero útilmente por la T_g medida por la temperatura máxima para t_g delta de 1 radián/segundo. Es preferible que la T_g , medida por la temperatura máxima para t_g delta de 1 radián/segundo del polímero tenga un valor entre -45°C y 15°C , más preferiblemente entre -25°C y 0°C , y aún más preferiblemente entre -20°C y -5°C .

- 5 Los adhesivos según la invención que tienen la polaridad y las propiedades reológicas requeridas contienen de 25 a 95 partes (más preferiblemente de 40 a 85 partes) de un éster de ácido acrílico cuyo homopolímero tiene una T_g inferior a 0°C (más preferiblemente inferior a -20°C), de 15 a 60 partes en peso de un monómero apolar etilénicamente insaturado cuyo homopolímero tiene una T_g mayor de 15°C , y de 5 a 35 partes en peso de al menos un monómero polar etilénicamente insaturado con la estructura genérica de la anterior fórmula I.
- 10 El éster de ácido acrílico es un éster acrílico monofuncional de un alcohol monohídrico que tiene de 4 a 18 átomos de carbono en el resto alcohólico cuyo homopolímero tiene una T_g inferior a 0°C . Están comprendidos en esta clase de ésteres de ácido acrílico el acrilato de isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de hexilo, acrilato de butilo, y acrilato de octadecilo, acrilato de 2-propilheptilo o sus combinaciones. En el caso del acrilato de octadecilo, la cantidad se selecciona tal manera que la cristalización de la cadena lateral no se produzca a temperatura ambiente.
- 15

El monómero etilénicamente insaturado apolar es un monómero cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad medido por el método de Fedors mayor de 10,50 y una T_g mayor de 15°C . La naturaleza apolar de este monómero mejora la adherencia a la superficie de baja energía del adhesivo. También mejora las propiedades estructurales del adhesivo (p. ej., fuerza de cohesión) con respecto a un homopolímero del éster de ácido acrílico descrito anteriormente. Ejemplos de monómeros apolares adecuados comprenden acrilato de 3,3,5-

20

trimetilciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, N-octil acrilamida, acrilato de t-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de propilo o combinaciones de los mismos.

La mezcla de monómeros se puede polimerizar por diversas técnicas, siendo preferida la polimerización en masa fotoiniciada. Se añade preferiblemente un iniciador para ayudar en la polimerización de los monómeros. El tipo de iniciador utilizado depende del proceso de polimerización. Los fotoiniciadores que son útiles para la polimerización de los monómeros de acrilato comprenden éteres de benzoína tales como éter metílico de benzoína o éter isopropílico de benzoína, éteres de benzoína sustituidos tales como 2-metil-2-hidroxi-1-propiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos tales como cloruro de 2-naftalensulfonilo, y óxidos fotoactivos tales como 1-fenil-1,2-propanodiona-2-(o-etoxicarbonil) oxima. Un ejemplo de un fotoiniciador disponible en el mercado es Irgacure™ 651 disponible en Ciba-Geigy Corporation, que tiene la fórmula 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano-1-ona). En general, el fotoiniciador está presente en una cantidad de aproximadamente 0,005 a 1 por ciento en peso referido al peso de los monómeros. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados comprenden AIBN y peróxidos.

La mezcla de los monómeros polimerizables contiene también un agente de reticulación, o una combinación de agentes de reticulación, para aumentar la resistencia al cizallamiento del adhesivo. Una lista de los tipos de agentes de reticulación utilizables en la presente invención es la siguiente:

Tabla 2

Grupo Funcional de acrílico u oligómero	Agente de reticulación
Hidroxil-silano	Reacciona espontáneamente Isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, ésteres de titanio y quelatos
Ácido carboxílico, ácido fosfórico	Aziridinas, isocianato, melamina-formaldehído, anhídrido, epoxi, carbodiimides, quelatos metálicos, ésteres de titanio y oxazolinás
Isocianato de vinilo (Met)acrilato	Reacciona espontáneamente, ácido carboxílico, amina, reacción de adición de hidroxilo con hidruro de silicio Amine, mercaptano, reacciona espontáneamente con catalizador de radicales (UV, térmica), acetoacetato
Epoxi amina	Amina, ácido carboxílico, ácido fosfórico, hidroxilo, mercaptano, isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, acetoacetato
Mercapto-acetoacetato	Isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi acrilato, amina

En una realización más particular, los agentes de reticulación útiles comprenden triazinas sustituidas tales como 2,4-bis (triclorometil)-6-(4-metoxifenil)-s-triazina, 2,4-bis(triclorometil)-6-(3,4-dimetoxifenil)-s-triazina, y las halo-s-triazinas sustituidas con cromóforos específicamente descritas en las patentes de EE.UU. n° 4.329.384 y n° 4.330.590 (Vesley). Otros agentes de reticulación útiles comprenden monómeros de acrilato de alquilo multifuncionales tales como triacrilato de trimetolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,2-etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y diacrilato de 1,12-dodecanol. Serían también útiles varios otros agentes de reticulación tales como los descritos en la Publ. de EE.UU. n° 2010/0120931A1 con diferentes pesos moleculares entre la funcionalidad (met)acrilato. El agente de reticulación está presente en una cantidad de aproximadamente 0,005 a 1 por ciento en peso referido al peso combinado de los monómeros.

Los adhesivos sensibles a la presión se pueden usar en artículos adhesivos tales como etiquetas, cintas, hojas, apliques decorativos y similares. Los sustratos adecuados que sirven como soportes adhesivos o láminas a los que se puede aplicar el adhesivo comprenden material no tejido, tal como, por ejemplo, papel, plástico, metal o espuma; material tejido, tal como, por ejemplo, algodón tejido o polímeros sintéticos tejidos. Ejemplos no restrictivos de polímeros sintéticos comprenden polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliéster y poliamida. El adhesivo se puede aplicar al sustrato por cualquier método convencional, como por ejemplo extrusión, pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento a cortina, etc.

Además de los adhesivos sensibles a la presión, la composición se puede utilizar para formar artículos de espuma tales como soportes de espuma y cintas, y adhesivos de espuma. En una realización, un artículo de espuma se forma a partir de una mezcla que comprende (a) el polímero de acrilato (b) el oligómero líquido y (d) microesferas expansibles o un agente de soplado; en donde al menos uno entre (a) y (b) es reticulado en presencia del otro.

Cuando se desea una cinta adhesiva sensible a la presión similar a la espuma, se puede usar una mezcla de monómeros que contiene microesferas. Microesferas adecuadas están disponibles en Kema Nord Plastics bajo la marca registrada "Expancel" y en Matsumoto Yushi Seiyaku bajo la marca registrada "Micropearl". Cuando se expanden las microesferas tienen una densidad específica de aproximadamente 0,02 hasta 0,036 g/cc. Es posible incluir las microesferas no expandidas en la composición adhesiva sensible a la presión y posteriormente calentarlas para provocar la expansión cuando se procesan apropiadamente, pero en general se prefiere mezclar las

microesferas expandidas en el adhesivo. Este proceso hace que sea más fácil asegurar que las microesferas huecas en el adhesivo final están sustancialmente rodeadas por al menos una capa delgada de adhesivo.

5 En la composición polimerizable se pueden mezclar microesferas poliméricas que tienen un diámetro medio de 10 a 200 micrómetros en cantidades de aproximadamente 15% a aproximadamente 75% en volumen antes del recubrimiento. También son útiles las microesferas de vidrio que tienen un diámetro medio de 5 a 200 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 20 a 80 micrómetros. Dichas microesferas pueden comprender de 5% a 65% en volumen del adhesivo sensible a la presión. Tanto las microesferas poliméricas como las de vidrio son conocidos en la técnica. El grosor de la capa de adhesivo sensible a la presión de la cinta debe tener al menos 3 veces el diámetro de las microesferas, preferentemente al menos 7 veces.

10 Otras construcciones de cintas en las que los adhesivos sensibles a la presión según la invención son útiles comprenden cierres mecánicos tales como el cierre de la marca Dual-Lock™ (Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn.) y el cierre de la marca Scotchmate™ (Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn.). Los adhesivos sensibles a la presión también son útiles en aplicaciones de amortiguación de vibraciones.

15 Otros materiales que se pueden mezclar con los monómeros polimerizables antes del recubrimiento comprenden plastificantes, adhesivos, agentes colorantes, agentes de refuerzo, ignífugos, agentes espumantes, agentes termoconductores, agentes conductores de la electricidad, agentes para después del curado, y agentes curativos para después del curado y sus aceleradores, y similares. Ejemplos de estos tipos de materiales se pueden encontrar en la Publ. de EE.UU. nº 2010/0120931A1.

20 Los adhesivos, que son útiles con el adhesivo de la invención, son sustancialmente compatible con el polímero acrílico. El adhesivo es sustancialmente compatible con el polímero acrílico. Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "sustancialmente compatible" quiere decir que cuando el adhesivo y el polímero acrílico se combinan, la combinación resultante es sustancialmente transparente en forma de película seca, en lugar de opaco, a simple vista. Una amplia variedad de adhesivos se puede utilizar para mejorar la adherencia y el desprendimiento del adhesivo y se pueden utilizar solos o combinados. Estos comprenden resinas de colofonia y derivados de colofonia como por ejemplo materiales de colofonia que se producen de forma natural en la oleoresina de los pinos, así como los derivados de los mismos que comprenden ésteres de colofonia, colofonias modificadas, tales como colofonias fraccionadas, hidrogenadas, deshidrogenadas y polimerizadas, ésteres de colofonia modificados y similares.

30 También se pueden emplear resinas terpénicas que son hidrocarburos de fórmula $C_{10}H_{16}$, que aparecen en la mayoría de los aceites esenciales y oleoresinas de plantas, y resinas terpénicas modificadas con fenol como alfa-pineno, beta-pineno, dipenteno, limoneno, mireceno, bornileno, canfeno y similares. Varias resinas de hidrocarburos alifáticos como Escorez 1304, fabricado por Exxon Chemical Co., y resinas de hidrocarburos aromáticos a base de C_9 , C_5 , dicitopentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos sustituidos y derivados de estireno y similares también pueden utilizarse.

35 Pueden utilizarse resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas tales como Regalrez 1018, Regalrez 1033, Regalrez 1078, Regalrez 1094, Regalrez 1126, Regalrez 3102, Regalrez 6108, etc., producidas por Eastman Chemical Company. Varias resinas fenólicas de terpeno del tipo SP 560 y SP 553, fabricadas y comercializadas por Schenectady Chemical Inc., Nirez 1100, fabricada y comercializada por Reichold Chemical Inc., y Piccolyte S-100, fabricada y comercializada por Hercules Corporation, son particularmente adhesivos útiles para la presente invención. Pueden utilizarse varias resinas alifáticas y aromáticas mixtas, tales como Hercotex AD 1100, fabricada y comercializada por Hercules Corporation.

40 La resina adhesiva concreta y/o la cantidad seleccionada para una formulación dada puede depender del tipo de polímero acrílico que se esté pegando. Muchas resinas que son conocidas en la técnica anterior por ser útiles para pegar adhesivos sensibles a la presión a base de acrílicos pueden ser utilizados eficazmente en la puesta en práctica de la presente invención, aunque el alcance de la invención no se limita sólo a dichas resinas. Se podrían utilizar las resinas descritas en Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Von Nostrand Reinhold, Co., cap. 20, páginas 527-584 (1989).

45 La cantidad de adhesivo usado en la presente invención depende de la mezcla acrilato/oligómero y del adhesivo utilizado. Las composiciones adhesivas sensibles a la presión preparadas según la presente invención suelen comprender de 5 a aproximadamente 60% en peso total de uno o más adhesivos.

50 Los adhesivos sensibles a la presión según la invención se preparan preferiblemente por polimerización en masa fotoiniciada según la técnica descrita en Martens *et al.*, patente de EE.UU. nº 4.181.752. Los monómeros polimerizables y un fotoiniciador se mezclan sin disolvente y parcialmente polimerizados hasta una viscosidad en el intervalo de aproximadamente 500 cps a aproximadamente 50.000 cps para conseguir un jarabe aplicable en capas.

55 Alternativamente, los monómeros pueden mezclarse con un agente tixotrópico tal como sílice calcinada hidrófila para conseguir un espesor aplicado en capas. A continuación, se añade el agente de reticulación y cualquier otro ingrediente al jarabe prepolimerizado. Alternativamente, estos ingredientes (con la excepción del agente de reticulación) se pueden añadir directamente a la mezcla de monómeros antes de la prepolimerización.

La composición resultante se aplica sobre un sustrato (que puede ser transparente a la radiación ultravioleta) y se polimeriza en una atmósfera inerte (es decir, sin oxígeno), p. ej., una atmósfera de nitrógeno por exposición a la radiación ultravioleta. Ejemplos de sustratos adecuados comprenden protectores antiadherentes (p. ej., protectores antiadherentes de silicona) y soportes de cintas (que pueden ser de papel o de plástico con o sin imprimación). Una atmósfera suficientemente inerte puede conseguirse también, cubriendo una capa del recubrimiento polimerizable con una película de plástico que es sustancialmente transparente a la radiación ultravioleta, e irradiando a través de esa película en aire como se describe en la patente Martens *et al.* mencionada anteriormente utilizando lámparas ultravioleta. Alternativamente, en lugar de cubrir el revestimiento polimerizable, puede añadirse un compuesto de estaño oxidable al jarabe polimerizable para aumentar la tolerancia del jarabe al oxígeno como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.303.485 (Levens). La fuente de luz ultravioleta tiene preferiblemente 90% de las emisiones entre 280 y 400 nm (más preferiblemente entre 300 y 400 nm), con un máximo a 351 nm.

Cuando se desean construcciones de cinta en múltiples capas, un método de construcción es el revestimiento multicapa usando técnicas convencionales. Por ejemplo, los recubrimientos se pueden aplicar al mismo tiempo (p. ej., con una máquina aplicadora de masa fundida), después de lo cual toda la estructura multicapa se cura a la vez. Las capas también se pueden aplicar sucesivamente por el que cada capa está parcialmente o completamente curada antes de la aplicación de la siguiente capa.

Procedimientos analíticos

Los procedimientos analíticos utilizados para evaluar los adhesivos sensibles a la presión comprenden los siguientes:

20 Análisis de conversión del monómero (Procedimiento analítico A)

La conversión del monómero se determina por gravimetría. Una muestra del adhesivo se pesa una vez se aplica y posteriormente se seca a 120°C durante 3 horas y después se vuelve a pesar. El porcentaje de volátiles se considera indicativo de la conversión del monómero.

Ensayo de Adhesión por desprendimiento a 90°C (Procedimiento analítico B)

25 Tiras de media pulgada (12,7 mm) de anchura de la muestra de adhesivo se cortan con cuidado y se colocan sobre un sustrato de interés. El espesor del adhesivo era de 5 milésimas de pulgada (127 µm). Un soporte de aluminio anodizado de 5 milésimas de pulgada (15,8 mm de anchura) se lamina entonces al adhesivo que es de aproximadamente 5 pulgadas (127 mm) de longitud. Los sustratos analíticos de interés, comprenden las superficies de baja energía tales como el polipropileno (paneles de polipropileno natural de 2"x 5" x 3/16 de Precision Punch and Plastic, Minneapolis, Minn., con una máscara en ambos lados que se retira antes de la limpieza y el análisis) y policarbonato (Lexan™ de General Electric Co.), y las superficies de alta energía tal como el acero inoxidable (acero inoxidable 304-2BA de calibre 28 con una rugosidad superficial de 2,0 ± 1,0 micropulgadas (0,51 ± 0,25 µm). Un extremo libre del soporte al que el adhesivo está laminado se extiende más allá del sustrato de ensayo de modo que se puede sujetar a una celda de carga para determinar la resistencia al desprendimiento.

35 La muestra se enrolla hacia atrás y hacia adelante dos veces con un rodillo de caucho duro de 2 kg para asegurar el contacto entre el adhesivo y el sustrato de ensayo. El adhesivo se retira a continuación después de un tiempo en reposo dado (por lo general 72 horas a menos que se indique lo contrario) en 12" (30,5 cm)/minuto en un modo de desprendimiento a 90° C.

40 Los sustratos de acero inoxidable se lavan una vez con acetona y 3 veces con una mezcla de isopropanol/agua 50/50 antes del ensayo. Los sustratos de plástico se lavan 3 veces con heptano antes del ensayo. Los resultados se suelen presentar en lbs/0,5 pulg de ancho como promedio de 2 ensayos. Todos los ensayos se llevan a cabo a temperatura ambiente.

Ensayo de cizallamiento (Procedimiento de Ensayo C)

45 Una tira de 0,5 pulgada (12,7 mm) de cinta se adhiere a una pieza de acero inoxidable (acero inoxidable 304-2BA de calibre 28 de con una rugosidad superficial de 2,0 ± 1,0 micropulgadas (0,51 ± 0,25 µm)) que se ha limpiado una vez con acetona y 3 veces con isopropanol/agua 50/50 de modo que se efectúa una superposición de media pulgada cuadrada (1,61 cm²). Una pieza de aluminio anodizado 5 milésimas de pulgada (127 µm) (0,625 pulgadas de ancho) se lamina a continuación a toda el área del adhesivo sensible a la presión, dejando un área adicional a la que se podría aplicar una carga. El espesor del adhesivo es de 5 milésimas de pulgada (127 µm). La muestra se enrolla hacia atrás y adelante dos veces con un rodillo de 15 libras (6,80 kg) y se deja en reposo durante cuatro horas. Las muestras se les deja a 70°C en reposo durante otros 10 minutos. Tras el reposo la muestra se ensaya a temperatura ambiente o a 70°C. A temperatura ambiente se aplica una carga de 1 kg al adhesivo y se registra el tiempo antes de que caiga la carga. A 70°C se aplica una carga de 500 g al adhesivo y se registra el tiempo antes de que caiga la carga. Los resultados se suelen presentar como el promedio de 2 ensayos.

REIVINDICACIONES

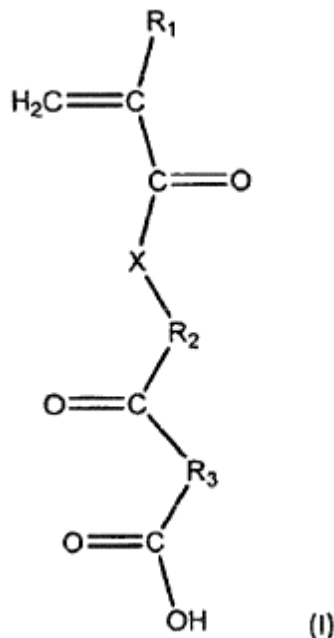
1. Un adhesivo sensible a la presión que comprende el producto de reacción de:

(a) de 25 a 95 partes en peso de un éster de ácido acrílico monofuncional de un alcohol monohídrico, que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, cuyo homopolímero tiene una T_g inferior a 0°C ,

5 (b) de 15 a 60 partes en peso de al menos un monómero adicional etilénicamente insaturado, en donde el componente (b) es al menos un monómero apolar etilénicamente insaturado cuyo homopolímero tiene un parámetro de solubilidad no mayor de 10,50 y una T_g mayor de 15°C ,

(c) de 5 a 35 partes en peso de al menos un polar monómero etilénicamente insaturado con la estructura genérica de Fórmula I,

10 (d) de 0,005 a 1 por ciento en peso, referido al peso combinado de los monómeros, de un agente de reticulación seleccionado de entre uno o más de isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, ésteres de titanio, quelatos, aziridinas, carbodiimidas, quelantes metálicos, oxazolinas, ácidos carboxílicos, aminas, reacción de adición de hidroxilo con hidruro de silicio amina, mercaptano, acetoacetato, ácido fosfórico, hidroxilo o epoxi acrilato, preferiblemente seleccionados de entre triazinas y monómeros de acrilato de alquilo multifuncionales,



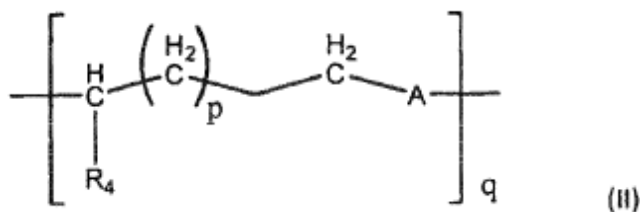
15

donde en la estructura de fórmula I

$R_1 = \text{H o } \text{CH}_3$

$X = \text{O o N}$

$R_2 = \text{Fórmula II}$



20

en donde R_4 es un miembro seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, clorometilo, metilol, fenilo, metoxifenilo, metoxibutilo y metoxialilo. P es un número entero de 0 a 3, q es un número entero de 1 a 3; R_3 es un alquilo divalente insaturado o un grupo alquilo sustituido de 2 a 4 átomos de carbono o un anillo alifático carbocíclico divalente saturado o insaturado de 4 a 9 átomos de carbono, y preferiblemente de 5 a 6 átomos de carbono; y A es un miembro seleccionado del grupo que consiste en O, NH o NR_1 donde R_1 se definió anteriormente.

25

2. El adhesivo sensible a la presión según la reivindicación 1 en donde el componente (a) se selecciona de entre acrilato de isoocilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de isodecilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de hexilo, acrilato de butilo, y acrilato de octadecilo, acrilato de 2-propil-heptilo o sus combinaciones.
- 5 3. El adhesivo sensible a la presión según la reivindicación 1 o 2 en donde el componente (b) se selecciona de entre ácido acrílico, ácido itacónico, acrilamidas sustituidas, acrilatos, N,N-dimetilacrilamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil caprolactama, acrilonitrilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de glicidilo, 2-fenoxietilacrilato y bencilacrilato o sus combinaciones.
- 10 4. El adhesivo sensible a la presión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el componente (b) se selecciona de entre acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, N-octil acrilamida, acrilato de t-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de propilo o sus combinaciones.
5. El adhesivo sensible a la presión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende además un adhesivo, preferiblemente seleccionado de entre resinas de hidrocarburos, resinas de madera, colofonias, derivados de la colofonia y combinaciones de dos o más de los mismos.
- 15 6. Una etiqueta que comprende una lámina y un ASP de cualquier de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Una etiqueta según la reivindicación 6 que se adhiere a superficies de poliolefinas y a superficies metálicas.
8. Una etiqueta según la reivindicación 6 o 7 que se adhiere a polipropileno y a acero inoxidable.
9. Una cinta que comprende un material de base y un ASP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 20 10. Una cinta según la reivindicación 9 en la que el material de base es una espuma, un espuma microporosa o un material no tejido.