

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 292**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/00** (2006.01)

**C08K 5/1515** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 5/37** (2006.01)

**C08K 5/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2013 E 13150154 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2617788**

54 Título: **Sistema acelerador de la reticulación para poliacrilatos**

30 Prioridad:

**20.01.2012 DE 102012200853**

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

**05.12.2014**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
Quickbornstrasse 24  
20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**PRENZEL, DR. ALEXANDER;  
BAMBERG, SARAH;  
PAPENBROOCK, MARTEN y  
BESCHMANN, JENNIFER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 524 292 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

Sistema acelerador de la reticulación para poliacrilatos

5 La presente invención se refiere al ámbito técnico de los poliacrilatos reticulables. En particular se propone un sistema para regular la velocidad de reticulación de los poliacrilatos térmicamente reticulables, el cual está basado en la combinación de una sustancia que contiene grupos epoxi con una amina especialmente sustituida.

10 En muchos casos los poliacrilatos se usan en aplicaciones industriales de gran calidad como masas adhesivas, autoadhesivas o de termosellado, pues han resultado ser adecuadas para satisfacer las crecientes exigencias de estos sectores de aplicación. Así, las masas autoadhesivas deben tener una buena pegajosidad inicial ("tack") y también deben satisfacer elevados requisitos en cuanto a la resistencia al cizallamiento. Al mismo tiempo tienen que ser adecuadas para formar recubrimientos sobre materiales soporte. Todo ello se puede conseguir mediante el uso de poliacrilatos de alto peso molecular y elevada polaridad y su reticulación eficiente. Además se pueden obtener poliacrilatos transparentes y estables a la intemperie.

15 La reticulación térmica de las masas de poliacrilato utilizables como recubrimientos autoadhesivos aplicados en solución o dispersión es conocida desde hace mucho tiempo en el estado técnico. En general el reticulante térmico – por ejemplo un isocianato multifuncional, un quelato metálico o un epoxi multifuncional - se añade a la solución o a la dispersión de un poliacrilato provisto de grupos funcionales adecuados, que se aplica sobre la superficie de un sustrato y luego se seca. De este modo se evaporan disolventes orgánicos – o agua en el caso de dispersiones – y el poliacrilato se reticula apropiadamente. La reticulación de los recubrimientos es muy importante porque con ella adquieren suficiente cohesión y resistencia térmica. Sin reticulación los recubrimientos serían demasiado blandos y se desharían con poco esfuerzo. Para el buen resultado del recubrimiento hay que tener en cuenta el tiempo de aplicación (tiempo durante el cual el sistema es aplicable), que puede variar mucho según el sistema de reticulación. Si es demasiado corto el reticulante ya reacciona en la solución del poliacrilato y la reticulación parcial de la solución impide que pueda aplicarse uniformemente.

20 El proceso tecnológico para preparar masas autoadhesivas se halla en continuo desarrollo. Los requerimientos medioambientales más restrictivos y los precios crecientes de los disolventes obligan a eliminar éstos del proceso de fabricación en la mayor medida posible. Por lo tanto en la industria cada vez son más importantes los procesos de fusión (también denominados procesos de termofusión o procesos "hotmelt") con tecnología exenta de disolventes para la preparación de masas autoadhesivas. Para ello se emplean masas poliméricas fusibles, es decir masas de polímeros que fluyen a temperaturas elevadas sin descomponerse. Estas masas se pueden procesar de manera excelente en estado fundido. En los desarrollos posteriores de este proceso también se procura obtener las masas poliméricas con poco disolvente o libres de disolventes.

25 La introducción de la tecnología hotmelt plantea mayores exigencias a las masas adhesivas. En particular las masas de poliacrilato termofusibles (denominaciones sinónimas: "hotmelts de poliacrilato", "hotmelts acrílicos") son objeto muy intensivo de investigaciones de mejora. La reticulación térmica de las masas de poliacrilato aplicadas en estado fundido no se ha generalizado mucho hasta la fecha, aunque tendría ventajas.

30 Hasta ahora los hotmelts acrílicos se vienen reticulando por procedimientos radioquímicos (radiación UV, curado por radiación electrónica). No obstante estos métodos tienen varias desventajas:

- 35
- En el caso de la reticulación por radiación UV solo se pueden reticular capas transparentes (permeables) al UV.
  - En el caso de la reticulación por radiación electrónica (reticulación con haces de electrones o curado por radiación electrónica, también EBC) los rayos electrónicos tienen una capacidad de penetración limitada que depende de la densidad del material irradiado y de la tensión del acelerador.
  - 40 – En los dos métodos citados las capas presentan un perfil tras la reticulación y la capa autoadhesiva no queda reticulada de forma homogénea.

45 La capa autoadhesiva debe ser lo bastante delgada para poder obtener capas bien reticuladas mediante el método radioquímico. Aunque el espesor permeable a la radiación varía en función de la densidad, de la tensión del acelerador (EBC) y/o de la longitud de onda activa (UV), siempre está muy limitado y por consiguiente no se pueden reticular capas de cualquier espesor, y menos homogéneamente.

50 Del estado técnico también se conocen algunos métodos de reticulación térmica de hotmelts acrílicos. En este caso se añade un reticulante al correspondiente acrilato fundido antes de efectuar el recubrimiento y luego se enrolla.

55 En la patente EP 0 752 435 A1 se describe una reticulación térmica directa de masas termofusibles acrílicas que contienen grupos NCO reactivos. Los isocianatos empleados, exentos de agentes bloqueantes, necesitan unas condiciones de reticulación muy drásticas, por lo cual su implementación a escala industrial es problemática. En las condiciones necesarias para la elaboración en estado fundido, el método descrito en la patente EP 0 752 435 A1 produce una reticulación muy rápida y bastante amplia, lo cual dificulta la aplicación de la masa sobre materiales

soporte. En concreto no pueden obtenerse capas de adhesivo homogéneas como las que se requieren en muchas aplicaciones industriales de cintas adhesivas.

5 El uso de isocianatos bloqueados también forma parte del estado técnico. La desventaja de esta vía es la liberación de grupos o fragmentos que pueden tener un efecto negativo en las propiedades técnicas de adherencia. En la patente US 4,524,104 A hay un ejemplo de ello. Ahí se describen adhesivos termofusibles acrílicos que se pueden reticular con poliisocianatos bloqueados, utilizando cicloamidinas o sales de las mismas como catalizador. En este sistema el catalizador necesario, pero sobre todo las sustancias desprendidas, como HCN, fenol, caprolactama o similares, pueden perjudicar fuertemente las propiedades del producto. Además este procedimiento suele requerir  
10 unas condiciones drásticas para la liberación de los grupos reactivos. Hasta la fecha no se conoce un uso de esta vía que sea digno de mención y tampoco parece atractivo.

15 La patente DE 10 2004 044 086 A1 describe un método para la reticulación térmica de hotmelts acrílicos por el cual un copolímero acrílico funcionalizado libre de disolvente, que tiene un tiempo de elaboración suficientemente largo para efectuar la mezcla, el transporte y el recubrimiento tras la adición de un reticulante térmicamente reactivo, se aplica sobre una capa de otro material en forma de cinta y a continuación se somete a una reticulación posterior en condiciones suaves hasta alcanzar una cohesión suficiente para cintas autoadhesivas. El inconveniente de este método es que la reactividad del reticulante (isocianato) predetermina el tiempo de aplicación libre y el grado de reticulación. Los reticulantes de isocianato ya reaccionan en parte durante la adición y por tanto el tiempo exento de gelificación puede ser muy corto según el sistema. Entonces una masa con gran proporción de grupos funcionales tales como hidroxilo o ácido carboxílico ya no puede aplicarse suficientemente bien. Como resultado se obtendría una superficie llena de granos, es decir inhomogénea. Otro problema es la limitación del grado de reticulación que puede alcanzarse. Si se desea un mayor grado de reticulación, la adición de una cantidad superior de reticulante tiene desventajas cuando se usan isocianatos multifuncionales. La masa reaccionaría con demasiada rapidez y de ser posible solo se podría aplicar con muy poco tiempo de trabajo y por tanto a una gran velocidad de recubrimiento, agravando la problemática del aspecto inhomogéneo de la capa formada.  
20  
25

30 La reticulación mediante epóxidos multifuncionales está descrita en la patente EP 1 978 069 A1, donde se pudo demostrar que el empleo de acelerantes, sin los cuales los epóxidos no reaccionarían en absoluto con los grupos carboxilo contenidos en el polímero, permite regular el grado de reticulación con independencia de su cinética. A fin de poder garantizar la aplicabilidad de la masa tras el tratamiento del producto fundido, la reticulación en la extrusora solo puede tener lugar en pequeña proporción y a continuación debe proseguir a temperaturas más bajas que en la extrusora para conseguir unas propiedades óptimas del producto. Los sistemas de reticulante-acelerante descritos en la patente EP 1 978 069 A1 cumplen este requisito y se pueden utilizar industrialmente, pero la postreticulación a la temperatura ambiente era demasiado lenta. Una reticulación posterior a temperaturas más altas no suele ser deseable cuando las masas autoadhesivas están en forma de rollos, pues las operaciones de tratamiento térmico las deformarían.  
35

40 Los epóxidos solo reaccionan básicamente por efecto del calor y en concreto solo después de un aporte duradero de energía térmica. Las sustancias acelerantes conocidas, como por ejemplo  $ZnCl_2$ , mejoran la reactividad dentro del intervalo de temperaturas de fusión de los polímeros, pero al faltar el aporte externo de energía térmica (es decir, por ejemplo, a temperatura ambiente) se pierde la reactividad de los epóxidos, incluso en presencia de los acelerantes, y se interrumpe la reacción de reticulación (es decir, los acelerantes ya no son efectivos a la temperatura dada). Esto es sobre todo un problema cuando los poliacrilatos procesados como hotmelt se aplican en intervalos de tiempo relativamente cortos (de algunos minutos) y luego se enfrían enseguida hasta la temperatura ambiente o hasta la temperatura de almacenamiento por falta de más aporte de calor. Si no se iniciara otra reacción de reticulación no se podrían alcanzar grados de reticulación elevados y la cohesión de la masa quedaría demasiado baja, lo cual es muy desventajoso para muchas aplicaciones de los poliacrilatos, como en particular su uso como masa autoadhesiva.  
45

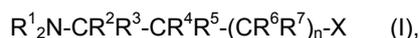
50 Si el sistema de reticulación se incorporara demasiado pronto al sistema de poliacrilato (para conseguir un grado de reticulación suficiente) solo con acelerantes efectivos en caliente, por ejemplo  $ZnCl_2$ , las masas ya no se podrían procesar homogéneamente, sobre todo mezclar y formar recubrimientos, porque reticularían con demasiada rapidez o incluso “gelificarían” (reticulación incontrolada). En cambio, cuando el acelerante activa demasiado débilmente la reticulación del epóxido hay que contar con una postreticulación muy larga o las masas se deben almacenar a temperaturas elevadas, lo cual no es deseable.  
55

60 La presente invención tiene por objeto hacer posible una reticulación térmica de las masas de poliacrilato (“hotmelts acrílicos”) procesadas en estado fundido, lo cual requiere un tiempo de aplicación suficientemente largo (“tiempo de trabajo”), sobre todo comparado con el de los conocidos sistemas de reticulación térmica para hotmelts acrílicos. Para ello se puede prescindir del uso de grupos protectores que en el caso de radiación actínica o de otros métodos deberían eliminarse de nuevo. Además el grado de reticulación de la masa de poliacrilato se debe ajustar a un nivel deseado sin influir negativamente en las ventajas del control de proceso. La postreticulación también debe proseguir rápidamente a temperaturas bajas hasta un nivel final.

En lo sucesivo las masas de poliacrilato también se designan brevemente con el sinónimo de “poliacrilatos”. Para las masas de poliacrilato no reticuladas también se emplea el término “polimerizados”; para las masas de poliacrilato terminadas o parcialmente reticuladas se usa el término “polímeros”.

5 El anterior planteamiento se resuelve mediante un sistema especial de reticulante-acelerante constituido por al menos un compuesto epoxi y al menos una amina específicamente sustituida. Por lo tanto un primer objeto de la presente invención es un sistema de reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos provistos de grupos funcionales adecuados para unirse con grupos epoxi, el cual incluye como mínimo una sustancia que lleva al menos un grupo epoxi (reticulante) y al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)

10



15

20

donde los radicales  $R^1$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido o bien forman con el átomo de nitrógeno un anillo de 5-7 miembros que al menos lleva 4 átomos de carbono y como máximo otro heteroátomo como átomo del anillo; los radicales  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquileo de 5-7 miembros; n representa un número entero de 0 hasta 4; y X representa un grupo seleccionado entre -OH, -OR, -SH, -SR y -PR<sub>2</sub>, en que los radicales R representan, independientemente entre sí, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> respectivamente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo alifático o aromático (acelerante).

25

Este tipo de sistema reticulante-acelerante proporciona en primer lugar unos tiempos de trabajo cómodos para las masas de poliacrilato y luego garantiza una postreticulación ininterrumpida incluso a bajas temperaturas, sobre todo a temperatura ambiente. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención evita los inconvenientes de los sistemas de reticulación usuales arriba citados y se adapta óptimamente a los requisitos de un proceso realizado a escala industrial para la fabricación de masas autoadhesivas o de productos recubiertos con masas autoadhesivas.

30

35

Con la combinación de dichos componentes según la presente invención se puede ofrecer un método de reticulación térmica que no produzca reacciones incontroladas (gelificación de la masa) al procesar masas termofusibles de poliacrilato y permita disponer de un tiempo de elaboración suficiente (tiempo de trabajo), de modo que al formar una capa o al aplicarlas sobre un soporte se pueda obtener un recubrimiento uniforme y libre de burbujas. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención consigue muy ventajosamente que la necesaria postreticulación de la masa de poliacrilato tras su procesamiento - en particular tras su extensión en forma de capa o tras su aplicación sobre un soporte - transcurre con rapidez teniendo en cuenta el mucho menor aporte de energía térmica a la fusión, es decir después de enfriar, sin tener que recurrir a la radiación actínica. Se entiende como reticulación rápida que la proporción elástica de la masa, medida mediante el método del microrrecorrido de cizallamiento H3, sea claramente superior al 25%, con especial preferencia superior al 35%, al cabo de una semana.

40

Con el sistema reticulante-acelerante de la presente invención los poliacrilatos pueden seguir reticulando sin más aporte activo de energía térmica (calentamiento) durante el proceso, sobre todo después de enfriar a temperatura ambiente (TA, 20°C) o a una temperatura cercana a la ambiental. Precisamente en esta fase de la reticulación se puede prescindir del calentamiento, sin que por ello se interrumpa la reacción de reticulación.

45

50

Como “reticulante” se entiende en la presente invención una sustancia mediante la cual las moléculas de poliacrilato se interconectan formando estructuras tridimensionales por medio de enlaces covalentes. Como “acelerante” se entiende una sustancia que promueve la reacción de reticulación aumentando significativamente su velocidad en comparación con la ausencia de acelerante. Naturalmente esto es válido para parámetros de reacción comparables y en particular para temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de los poliacrilatos. En este intervalo de temperaturas la reacción de reticulación sin acelerante no tendría lugar en absoluto o transcurriría muy lentamente. Por lo tanto el acelerante mejora esencialmente la cinética de la reacción de reticulación, lo cual según la presente invención puede tener lugar catalíticamente o por integración en el desarrollo de la reacción.

55

Como “poliacrilatos” se entienden aquellos polímeros cuya base monomérica molar consta como mínimo de un 30% de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, y que al menos en general y preferentemente contienen como mínimo un 30% de ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico. En particular se entiende como “poliacrilato” un producto polimerizado que se puede obtener por polimerización radicalaria de monómeros acrílicos y/o metacrílicos, y dado el caso otros monómeros copolimerizables.

60

El sistema reticulante-acelerante de la presente invención contiene al menos una sustancia que lleva como mínimo un grupo epoxi como reticulador. Como sustancias epoxidadas se usan preferiblemente epóxidos multifuncionales, o sea aquellos que llevan al menos dos grupos funcionales epoxi por molécula (es decir, que son difuncionales en cuanto a grupos epoxi). Pueden ser compuestos aromáticos o alifáticos.

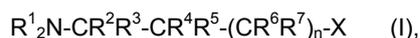
65

Como epóxidos multifuncionales son adecuados por ejemplo los oligómeros de la epoclorhidrina, los epoxiéteres de alcoholes polifuncionales (sobre todo de etilen-, propilen- y butilenglicoles, poliglicoles, tioglicoles, glicerina,

pentaeritrita, sorbita, polivinilalcohol, polialilalcohol y análogos); los epoxiéteres de fenoles polifuncionales (sobre todo de resorcina, hidroquinona, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, bis-(4-hidroxifenil)-difenilmetano, bis (4-hidroxifenil)-4'-metilfenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,2,2-tricloroetano, bis-(4-hidroxifenil)-(4-clorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona), así como sus hidroxietiléteres; productos de condensación de fenol-formaldehído como fenol-alcoholes, resinas de fenol-aldehído y similares; epóxidos que contienen S y N (por ejemplo N,N-diglicidilaniolina, N,N'-dimetildiglicidil-4,4-diaminodifenilmetano), así como los epóxidos preparados por métodos habituales a partir de ácidos carboxílicos poliinsaturados o ésteres de ácidos carboxílicos monoinsaturados de alcoholes insaturados, ésteres de glicidilo, poliglicidilésteres obtenibles por polimerización o copolimerización de ésteres de glicidilo de ácidos insaturados o de otros compuestos ácidos (ácido cianúrico, sulfuro de diglicidilo, trimetilentrisulfona cíclica o sus derivados y otros).

Según la presente invención, como éteres que contienen grupos epoxi son muy adecuados, por ejemplo, el 1,4-butanodioldiglicidiléter, poliglicerol-3-glicidiléter, ciclohexandimetanoldiglicidiléter, glicerintriglicidiléter, neopentilglicol-diglicidiléter, pentaeritritol tetraglicidiléter, 1,6-hexanodioldiglicidiléter), polipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropan-triglicidiléter, pentaeritritol tetraglicidiléter, bisfenol-A-diglicidiléter y bisfenol-F-diglicidiléter.

Además el sistema reticulante-acelerante de la presente invención contiene al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)



donde los radicales  $R^1$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido o bien forman con el átomo de nitrógeno un anillo de 5-7 miembros que al menos lleva 4 átomos de carbono y como máximo otro heteroátomo como átomo del anillo; los radicales  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquileo de 5-7 miembros; n representa un número entero de 0 hasta 4; y X representa un grupo seleccionado entre -OH, -OR, -SH, -SR y -PR<sub>2</sub>, en que los radicales R representan, independientemente entre sí, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> respectivamente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo alifático o aromático, como acelerante.

“Sustituido” significa que un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono del radical correspondiente está reemplazado por otro átomo o por un grupo químico, por ejemplo un grupo funcional, y en particular el átomo de un grupo unido directamente al correspondiente átomo de carbono del radical también puede ser un heteroátomo, es decir ningún átomo de carbono. El término “radical alquilo sustituido” incluye aquellos radicales que en esencia se pueden seguir designando como radical alquilo a pesar de la sustitución. Comprende por ejemplo los radicales halogenados en posición 1, es decir en el átomo de carbono unido directamente al átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo. En cambio el término “radical alquilo sustituido” no incluye por ejemplo aquellos radicales cuyo átomo de carbono en posición 1 forma parte de un grupo carbonilo o de un grupo funcional similar, que en esencia no pertenecen a los radicales alquilo.

Como sustancias adecuadas correspondientes a la fórmula general (I) cabe citar por ejemplo 2,2-(di-terc-butilfosfino)etilamina, 2,2-(diisopropilfosfino)etilamina, 2,2-(difenilfosfino)etilamina, N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, (1R,2R)-2-(benciloxi)ciclohexilamina y (1S,2S)-2-(benciloxi)ciclohexilamina, N,N-dimetiletanolamina, bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N'-trimetil-N-hidroxietilbisaminoetiléter, 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N,N'-trimetil-aminoetilanolamina, 2,2'-dimorfolinodietiléter, trans-2-aminociclohexanol, cis-2-aminociclohexanol, bis(2-hidroxiciclohexil)metilamina, N-ciclopentil-2-metoxi-ciclohexilamina y (1S,2S)-2-(difenilfosfino)ciclohexilamina. La sustancia correspondiente a la fórmula general (I) se elige con preferencia entre las sustancias anteriormente citadas.

En la fórmula general (I) X representa preferiblemente un grupo elegido entre -OH, -OR y -PR<sub>2</sub>. Con estos grupos funcionales en combinación con los grupos amino sustituidos al otro extremo de la molécula se puede obtener un acelerante especialmente activo. X representa con especial preferencia un grupo escogido entre -OH y -OR. Un acelerante adecuado con X = -OH, en el que además uno de los sustituyentes  $R^2$  y  $R^3$  forma junto con uno de los sustituyentes  $R^4$  y  $R^5$  un grupo ciclohexileno, es por ejemplo el 2-aminociclohexanol.

X representa sobre todo un grupo escogido entre -OH y -OR, y R representa un radical alquilamino ocasionalmente sustituido, como por ejemplo un grupo dimetilaminoetilo Me<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o un grupo N-metil-N-hidroxietilaminoetilo (HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-)MeN-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-.

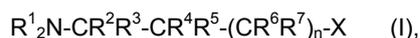
Asimismo se encontró que la distancia entre la funcionalidad X y la funcionalidad amino ejerce un claro efecto en la actividad del acelerante. Con preferencia se usan acelerantes cuyo grupo X va unido a la funcionalidad amino por medio de un puente C<sub>2</sub>. Por lo tanto en la fórmula general (I) n es preferiblemente igual a cero.

Además se encontró sorprendentemente que las sustancias que presentan un grupo distanciador cíclico con un puente C<sub>2</sub> entre la funcionalidad amino y el grupo X poseen una actividad acelerante especialmente alta. Ejemplos preferidos de este tipo de estructura son el ya citado 2-aminociclohexanol, la 2-(difenilfosfino)ciclohexilamina, la bis(2-hidroxiciclohexil)metilamina y la N-ciclopentil-2-metoxiciclohexilamina. Con muy especial preferencia estas sustancias presentan una configuración trans de la amina respecto al grupo X.

Preferiblemente al menos uno de los radicales R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 a 8 átomos de carbono. Con especial preferencia ambos radicales R<sup>1</sup> representan independientemente entre sí un grupo alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 a 8 átomos de carbono. Sobre todo ambos radicales R<sup>1</sup> representan respectivamente un grupo metilo.

Al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I) se escoge preferiblemente entre bis-(2-dimetil-aminoetil)éter, trans-2-aminociclohexanol, cis-2-aminociclohexanol y N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetiléter. Estas sustancias promueven una activación especialmente eficiente de la unión mediante los grupos epoxi del acelerante.

Otro objeto de la presente invención es una composición reticulable térmicamente que lleva al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para producir reacciones de unión con grupos epoxi y un sistema reticulante-acelerante según la presente invención. En concreto la presente invención se refiere a una composición reticulable térmicamente que lleva al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para producir reacciones de unión con grupos epoxi y al menos una sustancia que contiene como mínimo un grupo epoxi (reticulante), así como al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)



donde los radicales R<sup>1</sup> representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido o bien forman con el átomo de nitrógeno un anillo de 5-7 miembros que al menos lleva 4 átomos de carbono y como máximo otro heteroátomo como átomo del anillo; los radicales R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5-7 miembros sustituido o no sustituido; n representa un número entero de 0 hasta 4; y X representa un grupo seleccionado entre -OH, -OR, -SH, -SR y -PR<sub>2</sub>, en que los radicales R representan, independientemente entre sí, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> respectivamente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo alifático o aromático (acelerante).

El contenido total de sustancias que llevan al menos un grupo epoxi (reticulante) es preferiblemente del 0,1 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,15 - 0,4% en peso respecto al poliacrilato puro (sin aditivos) por reticular. La proporción total de reticulante es preferiblemente del 0,05 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,1 - 1,2% en peso respecto al poliacrilato exento de aditivos por reticular. "Poliacrilato puro por reticular" significa en la presente invención "solo el poliacrilato por reticular, sin cualquier aditivo". Resulta especialmente ventajoso elegir el contenido de reticulante de modo que los poliacrilatos reticulados queden con al menos un 20% de parte elástica. Se prefiere que la parte elástica sea como mínimo del 40%, con mayor preferencia del 60% (determinada respectivamente por el método de medición H3; véase la parte experimental).

Por tanto, para preparar el poliacrilato se emplean con preferencia monómeros o comonómeros proporcionalmente funcionales con grupos epoxi reticulantes. Ante todo se trata de monómeros con grupos ácido (en particular grupos de ácido carboxílico, de ácido sulfónico o de ácido fosfónico) y/o grupos hidroxilo y/o anhídrido y/o epoxi y/o amino, con especial preferencia de monómeros que llevan grupos de ácido carboxílico. Es especialmente ventajoso que el poliacrilato lleve ácido acrílico y/o metacrílico incorporado al polímero.

Para el poliacrilato, además de los ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de hasta 30 átomos de C se pueden usar por ejemplo ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de hasta 20 átomos de C, compuesto aromáticos vinílicos de hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes con 1 hasta 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos de 2 hasta 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

Las propiedades del poliacrilato (masa autoadhesiva, masa de termosellado, material viscoelástico no adherente y similares) se pueden regular especialmente variando la temperatura de transición vítrea del polímero mediante las distintas partes en peso de cada monómero.

Para los sistemas cristalinos puros, en el punto de fusión T<sub>F</sub> hay un equilibrio térmico entre cristal y líquido. Los sistemas amorfos o parcialmente cristalinos se caracterizan en cambio por la transformación de la fase amorfa o parcialmente cristalina más o menos dura en una fase más blanda (gomosa hasta pastosa). En los polímeros, especialmente, al llegar al punto de transición vítrea se produce una "descongelación" (o "congelación" al enfriar) del movimiento molecular browniano de los segmentos de cadena más largos.

Por tanto el paso del punto de fusión  $T_F$  (también “temperatura de fusión”; definido propiamente solo para sistemas cristalinos puros; “cristales poliméricos”) al punto de transición vítrea  $T_G$  (también “temperatura de transición vítrea”, “temperatura vítrea”) se puede considerar como fluido, según la proporción de cristalinidad parcial de la muestra analizada.

En el marco de este documento y según la explicación precedente, el dato del punto de transición vítrea incluye el punto de fusión, es decir, como punto de transición vítrea (o igualmente temperatura de transición vítrea) también se entiende el punto de fusión de los respectivos sistemas “fundentes”. Los datos de las temperaturas de transición vítrea se refieren a la determinación por análisis dinámico mecánico (DMA) a bajas frecuencias.

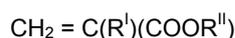
Para obtener polímeros, como por ejemplo masas autoadhesivas o masas de termosellado, con las temperaturas de transición vítrea deseadas, la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se elige preferentemente de manera que una ecuación (G1) análoga a la ecuación de Fox (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123) dé el valor de la  $T_G$  deseada del polímero.

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

Aquí  $n$  representa el número correlativo de los monómeros empleados,  $w_n$  la fracción másica del correspondiente monómero  $n$  (% en peso) y  $T_{G,n}$  la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero del respectivo monómero  $n$  en K.

Preferentemente se emplea un poliácrlato al que se puede atribuir la siguiente composición de monómeros:

a) ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de la fórmula general



donde  $R^I = H$  o  $CH_3$  y  $R^{II}$  es un radical alquilo de 4 hasta 14 átomos de C,

b) monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales del tipo ya definido para reaccionar con los grupos epoxi,

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

Para usar el poliácrlato como autoadhesivo las proporciones de los respectivos componentes (a), (b) y (c) deben elegirse de modo que el producto de la polimerización tenga en concreto una temperatura de transición vítrea  $\leq 15^\circ C$  (DMA a bajas frecuencias).

Para la preparación de masas autoadhesivas en particular es muy ventajoso que la proporción de los monómeros del componente (a) esté comprendida entre el 45 y el 99% en peso, la de los monómeros del componente (b) entre el 1 y el 15% en peso y la de los monómeros del componente (c) entre el 0 y el 40% en peso (los datos se refieren a la mezcla de monómeros para el “polímero base”, es decir sin la incorporación ocasional de aditivos al polímero terminado, como resinas, etc.).

Para usar el poliácrlato como adhesivo termofusible, es decir, un material que no se vuelve pegajoso hasta que se calienta, las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) se eligen en particular de modo que el copolímero tenga una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) comprendida entre  $15^\circ C$  y  $100^\circ C$ , preferiblemente entre  $30^\circ C$  y  $80^\circ C$ , sobre todo entre  $40^\circ C$  y  $60^\circ C$ .

Un material viscoelástico laminado por ambas caras con capas autoadhesivas puede tener concretamente una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre  $-50^\circ C$  y  $+100^\circ C$ , preferiblemente entre  $-20^\circ C$  y  $+60^\circ C$ , sobre todo entre  $0^\circ C$  y  $40^\circ C$ . En este caso las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) también deben elegirse de la manera correspondiente.

Los monómeros del componente (a) son sobre todo de tipo plastificante y/o apolar. Como monómeros (a) se usan preferiblemente ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, con especial preferencia de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos de dichos 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 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. acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son en concreto compuestos olefínicamente insaturados con grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos epoxi.

Para el componente (b) se usan preferiblemente monómeros con grupos funcionales escogidos entre hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, anhídridos de ácido, epoxi, aminas. Como ejemplos de monómeros del componente (b) se prefieren especialmente los ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, maleico, fumárico, crotónico, aconítico, dimetilacrílico,  $\beta$ -acrilolioxipropiónico, tricloroacrílico, vinilacético, vinilfosfónico, el 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.

Como componente (c) se pueden usar en principio compuestos vinílicos funcionalizados copolimerizables con el componente (a) y/o con el componente (b). Los monómeros del componente (c) pueden servir para ajustar las propiedades de la masa autoadhesiva resultante.

Como ejemplo de monómeros del componente (c) cabe citar:

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 terc-butilfenilo, metacrilato de terc-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-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicolmonometilo, metacrilato de metoxipolietilenglicol 350, metacrilato de metoxipolietilenglicol 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-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, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida, también amidas N,N-dialquil-sustituídas 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 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,  $\alpha$ - y p-metil-estireno,  $\alpha$ -butil-estireno, 4-n-butil-estireno, 4-n-decil-estireno, 3,4-dimetoxiestireno; macromonómeros como 2-poliestireno-metacrilato de etilo (peso molecular Mw de 4000 hasta 13000 g/mol), poli(metacrilato de metilo)metacrilato de etilo (Mw de 2000 hasta 8000 g/mol).

Los monómeros del componente (c) también se pueden elegir ventajosamente de forma que contengan grupos funcionales promotores de una posterior reticulación radioquímica (por ejemplo mediante radiación electrónica, UV). Como fotoiniciadores copolimerizables son adecuados, por ejemplo, el acrilato de benzofina y monómeros derivados de benzofenona funcionalizados con acrilato, por ejemplo acrilato de tetrahidrofurfurilo, N-terc-butilacrilamida y acrilato de alilo.

Los poliacrilatos se pueden preparar según los métodos conocidos del especialista, sobre todo, ventajosamente, por medio de polimerizaciones radicalarias convencionales o controladas. Los poliacrilatos se pueden preparar mediante la copolimerización de los componentes monoméricos con el empleo ocasional de reguladores, llevando a cabo la polimerización en masa, en emulsión - por ejemplo en agua o en hidrocarburos líquidos - o en disolución, a las temperaturas usuales.

Los poliacrilatos se preparan de forma preferente polimerizando los monómeros en disolventes, especialmente en disolventes con un intervalo de ebullición de 50 hasta 150°C, preferiblemente de 60 hasta 120°C, con el empleo de las cantidades usuales de iniciadores de polimerización, que en general están comprendidas entre el 0,01 y el 5, sobre todo entre el 0,1 y el 2% en peso (respecto al peso total de monómeros).

En principio sirven todos los iniciadores usuales conocidos del especialista. Como ejemplos de fuentes de radicales cabe mencionar los peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, p.ej. peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-t-butilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de t-butilo, benzopinacol. En un procedimiento muy preferido, como iniciador radicalario se usa 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67™) de la firma DuPont) o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azobisisobutironitrilo; AIBN; Vazo® 64™ de la firma DuPont).

Como disolventes se pueden usar alcoholes tales como metanol, etanol, n- e iso-propanol, n- e iso-butanol, con preferencia isopropanol y/o isobutanol, y también hidrocarburos como tolueno y sobre todo bencinas con un intervalo de ebullición de 60 hasta 120°C. Asimismo pueden usarse cetonas como, preferiblemente, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, y ésteres como el acetato de etilo, también mezclas de estos tipos de disolvente. Se prefieren las mezclas que contienen isopropanol, sobre todo en proporciones del 2 hasta el 15% en peso, con preferencia del 3 hasta el 10% en peso respecto a la mezcla de disolventes empleada.

Los pesos moleculares ponderales medios  $M_w$  de los poliacrilatos se encuentran preferiblemente en un intervalo de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol; con mayor preferencia de 100.000 hasta 1.000.000 g/mol, sobre todo de 150.000 hasta 500.000 g/mol [los datos del peso molecular ponderal medio  $M_w$  y de la polidispersión PD en este documento se refieren a su determinación por cromatografía sobre gel (véase el método de medición A2; parte experimental)]. También puede ser ventajoso polimerizar en presencia de reguladores de polimerización apropiados como tioles, compuestos halogenados y/o alcoholes, a fin de ajustar el peso molecular medio al valor deseado.

El poliacrilato tiene preferiblemente un valor K de 30 a 90, con especial preferencia de 40 a 70, medido en tolueno (disolución al 1%, 21°C). El valor K según Fikentscher es una medida del peso molecular y de la viscosidad del producto polimerizado.

Según la presente invención son especialmente adecuados los poliacrilatos que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares (polidispersión PD < 4). A pesar de un peso molecular relativamente bajo las masas, una vez reticuladas, tienen una resistencia al cizallamiento especialmente buena. Además el bajo peso molecular facilita el procesamiento del producto fundido, pues a igualdad general de propiedades de aplicación la viscosidad de fluencia es menor que la de un poliacrilato con distribución más ancha. Los poliacrilatos con distribución estrecha se pueden preparar ventajosamente por polimerización aniónica o por métodos de polimerización radicalaria controlada, siendo estos últimos muy adecuados. En las patentes US 6,765,078 B2 y US 6,720,399 B2 se describen ejemplos de tales poliacrilatos preparados por el método RAFT. También se pueden preparar poliacrilatos adecuados por medio de radicales N-oxilo, tal como se describe por ejemplo en la patente EP 1 311 555 B1. Para sintetizar poliacrilatos con distribución estrecha también se puede emplear ventajosamente la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), usando con preferencia halogenuros mono- o difuncionales, secundarios o terciarios como iniciador y complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au para extraer el o los halogenuros. Las distintas posibilidades de la ATRP están descritas en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Los poliacrilatos sometidos a reticulación contienen grupos funcionales adecuados para reaccionar con grupo epoxi formando enlaces. Se trata en concreto de reacciones de adición y sustitución. Por tanto se produce una unión de los bloques que llevan los grupos funcionales con los bloques que llevan los grupos epoxi, sobre todo como una reticulación de los bloques poliméricos que llevan los grupos funcionales mediante las moléculas de reticulante que llevan los grupos epoxi como puentes de unión. Las sustancias que contienen los grupos epoxi son preferiblemente epóxidos polifuncionales, es decir aquellos que contienen al menos dos grupos epoxi; por consiguiente dan lugar globalmente a una unión indirecta de los bloques que llevan los grupos funcionales.

La composición reticulable de la presente invención puede incluir al menos una resina taquificante. Como tal se pueden emplear todas las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. En concreto hay que hacer referencia a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, a las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, resinas de hidrocarburo hidrogenadas, resinas de hidrocarburo funcionales, así como resinas naturales. Preferiblemente se usan resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales, resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas de hidrocarburo C5, C9 y otras. También se pueden utilizar ventajosamente combinaciones de estas y otras resinas para ajustar las propiedades de la composición resultante según lo deseado. Con especial preferencia se pueden emplear todas las resinas compatibles (solubles) con el correspondiente poliacrilato. La composición reticulable de la presente invención contiene con especial preferencia resinas terpenofenólicas y/o ésteres de colofonia.

Opcionalmente la composición reticulable de la presente invención también puede contener cargas, colorantes y pigmentos en polvo y/o granulados, en concreto también cargas abrasivas y de refuerzo como por ejemplo cretas ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y negros de humo, incluso en grandes proporciones, es decir de 1 hasta 50% en peso respecto a la receta total. Con gran preferencia pueden usarse como carga distintas formas de creta, sobre todo cretas "Mikrosöhl". En las proporciones preferidas de hasta un 30% en peso respecto a la composición total, la adición de la carga no hace variar prácticamente las características técnicas de adherencia (resistencia al cizallamiento a TA, adhesión inmediata sobre acero y PE).

La composición final, reticulable o ya reticulada, puede contener asimismo cargas ignífugas como por ejemplo polifosfato amónico; cargas eléctricamente conductoras como por ejemplo negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferas recubiertas de plata; sustancias térmicamente conductoras como por ejemplo nitruro de boro, óxido de aluminio, carburo de silicio; aditivos ferromagnéticos como por ejemplo óxidos de hierro (III); aditivos de aumento de volumen, en concreto para obtener capas espumadas o espumas sintácticas, como por ejemplo agentes hinchantes, esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, microesferas carbonizadas, microesferas fenólicas, microesferas de otros materiales, microesferas expandibles (Expancel® de la firma Akzo Nobel), sílice, silicatos,

materiales orgánicos renovables como por ejemplo madera en polvo, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras; antioxidantes, agentes fotoprotectores, antiozonantes, agentes de mezclado y/o agentes hinchantes. Como antioxidantes se pueden usar preferentemente tanto los de tipo primario, p.ej. 4-metoxifenol o Irganox® 1076, como los de tipo secundario, p.ej. Irgafos® TNPP o Irgafos® 168 de la firma BASF, si es preciso combinados entre sí. Se pueden emplear otros antioxidantes como la fenotiazina (captador de radicales de C) y la hidroquinona-metiléter en presencia de oxígeno, así como el propio oxígeno.

Opcionalmente se pueden añadir plastificantes corrientes, concretamente en concentraciones de hasta 5% en peso. Como plastificantes se pueden incorporar, por ejemplo, poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos, polifosfatos, adipatos y/o citratos.

También opcionalmente según la presente invención, el o los poliacrilatos térmicamente reticulables o reticulados pueden ir mezclados con otros polímeros. En este caso son adecuados los polímeros basados en caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico y poliviniléter. Se ha comprobado que es conveniente añadir estos polímeros en forma granulada o triturados de otro modo al poliacrilato, antes de incorporar el reticulante térmico. La mezcla polimérica se procesa preferiblemente en una extrusora, sobre todo en una extrusora de varios husillos o una extrusora de rodillos planetarios. Para estabilizar los poliacrilatos térmicamente reticulados, sobre todo las mezclas poliméricas de hotmelts acrílicos térmicamente reticulados y otros polímeros, puede ser conveniente someter el material conformado a pequeñas dosis de radiación electrónica. A tal fin pueden añadirse opcionalmente al poliacrilato promotores de reticulación como un acrilato, poliéster y/o uretan-acrilato di-, tri- o polifuncional.

Otro objeto de la presente invención es un poliacrilato reticulado que puede obtenerse por reticulación térmica de la composición reticulable según la presente invención.

Otro objeto de la presente invención es un método de reticulación térmica de poliacrilatos que contienen grupos funcionales adecuados para formar enlaces por reacción con grupos epoxi, el cual comprende el uso de un sistema reticulante-acelerante según la presente invención.

El método de la presente invención puede incluir una concentración de la solución o dispersión de poliacrilato resultante de la preparación del polímero. La concentración del producto polimerizado puede tener lugar en ausencia de las sustancias reticulantes y acelerantes, pero también cabe la posibilidad de añadir como máximo una de estas sustancias al producto polimerizado antes de concentrarlo, entonces la concentración se efectúa en presencia de esta(s) sustancia(s).

Después los productos polimerizados se transfieren preferentemente a un mezclador. En formas de ejecución especiales del método de la presente invención la concentración y el mezclado se pueden realizar en el mismo reactor.

Como mezclador se puede emplear en concreto una extrusora. En el mezclador los productos polimerizados están fundidos, bien porque han sido introducidos en estado fundido o porque se han calentado en el mezclador hasta fundirlos. Los productos polimerizados se mantienen ventajosamente fundidos en el mezclador por calefacción.

Mientras no haya reticulantes (epóxidos) ni acelerantes en el producto polimerizado, la temperatura que puede alcanzar la fusión está limitada por la temperatura de descomposición del producto polimerizado. La temperatura de proceso en el mezclador está comprendida normalmente entre 80 y 150°C, sobre todo entre 100 y 120°C.

Las sustancias que contienen grupos epoxi se añaden al producto polimerizado preferiblemente antes de incorporar el acelerante o junto con él. Se pueden agregar a los monómeros antes de la fase de polimerización o durante la misma si son suficientemente estables para ella. De todos modos las sustancias que contienen grupos epoxi se añaden con especial preferencia al producto polimerizado antes de la introducción en el mezclador o durante la misma, es decir junto con los productos polimerizados.

En un procedimiento muy preferido las sustancias acelerantes se añaden a los productos polimerizados un poco antes de la reelaboración, en concreto de un recubrimiento u otro tipo de aplicación. El intervalo de tiempo para la adición antes del recubrimiento se rige en concreto por el tiempo de trabajo disponible, es decir por el tiempo de elaboración en estado fundido sin afectar las propiedades del producto resultante. Con el método de la presente invención se pueden alcanzar tiempos de trabajo de algunos minutos hasta algunas decenas de minutos (según la elección de los parámetros de ensayo) y por tanto el acelerante debería incorporarse en este intervalo de tiempo, antes de efectuar el recubrimiento. De manera ventajosa el acelerante se añade al producto fundido lo más tarde posible, pero suficientemente pronto para homogenizarlo bien con la masa polimérica.

Han resultado muy ventajosos unos intervalos de tiempo de 2 hasta 10 minutos, sobre todo de más de 5 minutos antes de iniciar la reelaboración, a una temperatura de proceso de 110 hasta 120°C.

Los reticulantes (epóxidos) y los acelerantes también se pueden añadir poco antes de la reelaboración del polímero, es decir, ventajosamente, en la fase arriba citada para los acelerantes. En este caso es conveniente incorporar

reticulantes y acelerantes simultáneamente en un mismo punto del proceso, si es preciso como mezcla epóxido-acelerante.

5 En principio también es posible permutar el punto o lugar de adición de reticulantes y acelerantes en las formas de ejecución arriba descritas, agregando el acelerante antes que las sustancias que contienen grupos epoxi.

En el proceso de mezcla la temperatura del producto polimerizado al añadir el reticulante y/o el acelerante está comprendida preferiblemente entre 50 y 150°C, más preferiblemente entre 70 y 130°C, sobre todo entre 80 y 120°C.

10 En principio se ha demostrado como muy ventajoso añadir el reticulante, es decir la sustancia que contienen grupos epoxi, en una proporción del 0,1 – 5% en peso, preferiblemente del 0,15 - 0,4% en peso respecto al polímero sin aditivos. Es ventajoso añadir el acelerante en una proporción del 0,05 – 5% en peso, preferiblemente del 0,1 - 1,2% en peso respecto al polímero sin aditivos. Sobre todo es conveniente elegir la proporción de reticulante de manera que resulte una parte elástica del 20% como mínimo. Preferiblemente la parte elástica es como mínimo del 40%, con mayor preferencia del 60% (medida respectivamente según el método H3; véase la parte experimental).

15 Tras el recubrimiento la masa polimérica se enfría con bastante rapidez hasta la temperatura de almacenamiento, en general a temperatura ambiente. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención es excelente para dejar progresar la reacción de reticulación sin más aporte de energía térmica (sin aporte de calor). El o los acelerantes de la presente invención, así como sus concentraciones, se pueden elegir ventajosamente de manera que la parte elástica del poliacrilato tras el proceso de mezclado supere al cabo de una semana, preferiblemente de tres días, un valor del 25%, preferiblemente del 35%, a temperaturas inferiores a las del proceso, por ejemplo a temperatura ambiente, y se obtenga un producto operativo (en concreto una cinta adhesiva o una capa soporte operativa basada en el poliacrilato).

20 Por tanto la reacción de reticulación entre los grupos funcionales del poliacrilato y los epóxidos, mediante el sistema reticulante-acelerante de la presente invención, también transcurre de modo completo en condiciones normales, en particular a temperatura ambiente, sin aporte de calor.

25 Para indicar las proporciones de los componentes del sistema reticulante-acelerante de la presente invención entre sí o respecto al poliacrilato reticulado se puede tomar la relación entre el número de grupos epoxi del reticulante y el número de grupos funcionales del poliacrilato. En principio esta relación se puede elegir libremente y por lo tanto puede haber un exceso de grupos funcionales, igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos epoxi.

30 Esta relación se elige preferiblemente de manera que el número de grupos epoxi sea inferior y como máximo igual; sobre todo es preferible que la relación de número total de grupos epoxi del reticulante a número total de grupos funcionales del poliacrilato adecuados para reaccionar con los grupos epoxi uniéndose a ellos esté comprendida en el intervalo de 0,01 : 1 hasta 1 : 1, especialmente en el intervalo de 0,02 : 1 hasta 0,4 : 1.

35 Por consiguiente los grupos funcionales del poliacrilato, con especial preferencia grupos ácidos carboxílicos, están preferiblemente en exceso respecto a los grupos epoxi, de modo que en el producto polimerizado hay suficientes grupos funcionales como puntos potenciales de interconexión o unión para conseguir la reticulación deseada.

40 En principio la relación de número de grupos activos del acelerante a número de grupos del reticulante se puede elegir libremente y por consiguiente puede haber un exceso de grupos activos del acelerante, igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos epoxi. Se contemplan como grupos activos del acelerante los grupos amino y fosfino, entendiéndose como tales todos los grupos amino y fosfino primarios, secundarios y terciarios, y por tanto sustituidos o sin sustituir.

45 La relación de número total de grupos amino y fosfino del acelerante, sustituidos o no sustituidos, a número de grupos epoxi del reticulante es de 0,2 : 1 hasta 4 : 1.

50 Una vez compuesta la masa puede tener lugar la aplicación del polímero, en particular el recubrimiento sobre un soporte permanente o temporal. Un soporte permanente queda unido a la capa de masa adhesiva durante el uso, mientras que el soporte temporal se retira de ella en el siguiente proceso de elaboración, por ejemplo al confeccionar la cinta adhesiva o al utilizarla.

55 La aplicación de las masas autoadhesivas como recubrimiento se puede efectuar mediante las boquillas conocidas del especialista para la formación de capas de hotmelts o preferiblemente mediante máquinas aplicadora de rodillos, también llamadas calandrias de aplicación, que pueden constar de dos, tres, cuatro o más rodillos.

60 Es preferible que al menos uno de los rodillos tenga una superficie antiadherente, preferiblemente todos los que entran en contacto con el poliacrilato. Según un procedimiento ventajoso todos los rodillos de la calandria pueden ir dotados de superficie antiadherente. Como capa antiadherente de rodillos se emplea con preferencia un material compuesto de acero-cerámica-silicona. Este tipo de superficies para rodillos son resistentes a cargas térmicas y mecánicas.

65

Ha resultado especialmente ventajoso el uso de rodillos que presentan una superficie estructurada de forma especial para que no tengan un contacto total con la capa polimérica procesada, sino menor en comparación con un rodillo liso. Son especialmente idóneos los rodillos metálicos, por ejemplo de acero, con estructura en forma de retícula.

5 El recubrimiento se puede realizar de manera especialmente ventajosa según los métodos de aplicación descritos en la patente WO 2006/027387 A1, desde la página 12, línea 5 hasta la página 20, línea 13, y sobre todo en los apartados “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. Estas partes de la exposición de la patente WO 2006/027387 A1 se incluyen por tanto explícitamente en la descripción del presente documento.

10 En concreto, al efectuar el recubrimiento mediante calandrias de varios rodillos se puede trabajar con velocidades de aplicación de hasta 300 m/min.

15 En la fig. 1 del presente documento se representa como ejemplo un proceso continuo de mezclado y recubrimiento. En la primera zona (1.1) se introducen los polímeros en el mezclador (1.3), en este caso por ejemplo una extrusora. La introducción tiene lugar ya en el producto fundido o bien los polímeros se calientan en el mezclador hasta que se funden. Los compuestos que contienen grupos epoxi se introducen ventajosamente junto con el polímero en la primera zona del mezclador.

20 Poco antes del recubrimiento se añaden los acelerantes en una segunda zona de introducción. Por consiguiente los acelerantes no se incorporan a los polímeros epoxidados hasta un poco antes de formar el recubrimiento y el tiempo de reacción en la fusión es menor.

25 La reacción también se puede llevar a cabo de manera discontinua. En los respectivos mezcladores, por ejemplo en los reactores, se pueden añadir los polímeros, el reticulante y el acelerante de manera desfasada y no en puntos diferentes como indica la figura 1.

30 Inmediatamente después de efectuar el recubrimiento – con preferencia mediante máquina aplicadora de rodillos o boquillas de extrusión – el polímero está ligera pero aún insuficientemente reticulado. En su mayor parte la reacción de reticulación transcurre preferiblemente sobre el soporte.

35 Con la reticulación aumenta la cohesión del polímero y por tanto también la resistencia al cizallamiento. Las uniones son muy estables, lo cual permite elaborar productos muy resistentes al envejecimiento y al calor tales como cintas adhesivas, materiales soporte viscoelásticos o piezas de moldeo.

40 Las propiedades físicas del producto final, sobre todo su viscosidad, fuerza de adhesión y pegajosidad inicial, se pueden regular mediante el grado de reticulación y por lo tanto el producto final se puede optimizar eligiendo las condiciones de reacción adecuadamente. Hay diversos factores que determinan la ventana de proceso. Los factores más importantes son las cantidades (concentraciones y proporciones mutuas), la naturaleza química del reticulante y del acelerante, la temperatura de proceso y de recubrimiento, el tiempo de permanencia en el mezclador (sobre todo en la extrusora) y en la máquina de aplicación, el contenido de grupos funcionales, sobre todo de grupos ácidos y/o de grupos hidroxilo en el producto polimerizado, así como el peso molecular medio del poliácrlato.

45 El sistema reticulante-acelerante de la presente invención ofrece un método para reticular poliácrlatos que tiene la ventaja de estar basado en un proceso estable con excelentes posibilidades de regulación del perfil de reticulación, gracias a un amplio desacoplamiento entre grado de reticulación y reactividad (cinética de la reacción), sobre todo de la cinética de la reacción a bajas temperaturas. La cantidad añadida de reticulante (epóxido) influye mucho en el grado de reticulación del producto, mientras que la naturaleza química y la concentración del acelerante regulan en gran medida la reactividad.

50 Sorprendentemente pudo comprobarse que el grado de reticulación se podía preelegir mediante la cantidad añadida de sustancias epoxidadas y por cierto con gran independencia de otros parámetros usuales de proceso optativos como la temperatura y la cantidad de acelerante agregado.

55 La influencia de la concentración de grupos epoxi en el grado de reticulación, a igual cantidad de acelerante y a temperatura constante, se representa esquemáticamente en la fig. 2. Ahí la concentración de acelerante aumenta desde la concentración A (curva superior, baja concentración), pasando por las concentraciones B (concentración menos baja) y C (concentración menos alta), hasta la concentración D (curva inferior, concentración más alta). Se puede ver que el valor final del grado de reticulación – representado aquí por el valor decreciente del microrrecorrido de cizallamiento - aumenta con el incremento de la concentración de epóxido, mientras que la cinética de la reacción permanece casi invariable.

65 Asimismo se comprobó que la cantidad añadida de acelerante tiene una influencia directa en la velocidad de la reticulación, es decir en el tiempo en que tarda en alcanzarse el grado de reticulación final, aunque sin influir en absoluto en él. La reactividad de la reacción puede elegirse de manera que el grado de reticulación deseado también se alcance al cabo de pocas semanas durante el almacenamiento del producto final en las condiciones usuales para

ello (temperatura ambiente), sobre todo sin necesidad de un aporte (activo) de energía térmica o de un tratamiento adicional del producto.

5 La dependencia del tiempo de reticulación de la concentración de acelerante a igual temperatura (en este caso a la temperatura ambiente) y cantidad constante de epóxido está representada esquemáticamente en la fig. 3. Ahí la concentración de acelerante aumenta desde la concentración 1 (curva superior, baja concentración), pasando por las concentraciones 2 (concentración menos baja) y 3 (concentración menos alta), hasta la concentración 4 (curva inferior, concentración más alta). Se demuestra que el valor final del grado de reticulación permanece casi constante (este valor no se ha alcanzado todavía a la velocidad de reacción más baja) y que se consigue más rápidamente a mayores concentraciones de acelerante.

10 Además de con dichos parámetros también se puede influir en la reactividad de la reacción de reticulación variando la temperatura cuando ello es deseable, particularmente en aquellos casos en que la "auto-reticulación" durante el almacenamiento en las condiciones usuales no juega ningún papel. A igual concentración de acelerante un aumento de la temperatura de proceso reduce la viscosidad, lo cual facilita la aplicación del recubrimiento de masa aunque disminuye el tiempo de trabajo disponible.

15 El tiempo de trabajo se puede aumentar rebajando la concentración de acelerante, disminuyendo el peso molecular, reduciendo la concentración de grupos funcionales y la proporción de ácido en el producto polimerizado, usando reticulantes (epóxidos) o sistemas reticulante-acelerante menos reactivos y bajando la temperatura de proceso. La cohesión de la masa se puede mejorar por diferentes vías. Se puede aumentar la concentración de acelerante, lo cual reduce el tiempo de aplicación, o a igual concentración de acelerante se puede incrementar el peso molecular del poliácrlilato, lo cual es seguramente más eficiente. En cualquier caso según la presente invención es ventajoso elevar la concentración de reticulante (sustancias que contienen grupos epoxi). Los parámetros arriba mencionados deben adaptarse al perfil de exigencias que requiere la masa o el producto.

20 Otro objeto de la presente invención es el uso de un sistema reticulante-acelerante según la misma, para producir poliácrlilatos térmicamente reticulados.

25 Los poliácrlilatos reticulados según la presente invención se pueden usar para múltiples aplicaciones. A continuación se describen algunos sectores de aplicación especialmente ventajosos.

30 Un poliácrlilato reticulado mediante el sistema reticulante-acelerante de la presente invención se usa en concreto como masa autoadhesiva, preferiblemente para una cinta adhesiva en que la masa autoadhesiva de poliácrlilato está aplicada formando un film sobre una o ambas caras de una lámina soporte. Estos poliácrlilatos son especialmente adecuados para aplicar grandes cantidades de masa por capa, pues con este método de recubrimiento se puede conseguir casi cualquier gramaje elevado, preferiblemente mayor de 100 g/m<sup>2</sup>, con especial preferencia mayor de 200 g/m<sup>2</sup>, sobre todo reticulando al mismo tiempo de manera homogénea a través de la capa. Como aplicaciones propicias cabe mencionar por ejemplo las cintas adhesivas de uso industrial, sobre todo en la construcción, p.ej. como cintas aislantes, cintas de protección anticorrosiva, cintas adhesivas de aluminio, cintas adhesivas de láminas reforzadas con tejidos (cintas para conductos), cintas adhesivas especiales para la construcción, p.ej. barreras de vapor, cintas adhesivas de montaje, cintas para envolver cables, laminas autoadhesivas y/o etiquetas de papel.

35 El poliácrlilato reticulado según la presente invención también puede servir como masa autoadhesiva de una cinta adhesiva sin soporte, es decir de una llamada cinta de transferencia. Para este caso también es especialmente ventajosa la posibilidad de aplicar un gramaje elevado con reticulación simultánea y homogénea a través de la capa. Los gramajes preferidos son superiores a 10 g/m<sup>2</sup> y pueden llegar hasta 5000 g/m<sup>2</sup>, con especial preferencia están comprendidos entre 100 g/m<sup>2</sup> y 3000 g/m<sup>2</sup>.

40 El poliácrlilato reticulado según la presente invención también puede servir como masa adhesiva de termosellado para cintas adhesivas de transferencia o para cintas adhesivas de una o dos capas. En este caso el soporte de las cintas autoadhesivas también puede ser un poliácrlilato viscoelástico obtenido según la presente invención.

45 Una forma de ejecución ventajosa de las cintas adhesivas elaboradas con el uso de un poliácrlilato reticulado según la presente invención puede consistir en una cinta adhesiva despegable, sobre todo del tipo que puede arrancarse por tracción en el plano de la unión sin dejar residuos.

50 El sistema reticulante-acelerante de la presente invención o la composición reticulable de la misma también sirve especialmente para producir piezas de moldeo tridimensionales adhesivas o no adhesivas. Una ventaja especial de este procedimiento es que al contrario que en los procesos de endurecimiento por UV y EBC no hay limitación del espesor de capa para el poliácrlilato moldeado reticulable. Por lo tanto seleccionando adecuadamente el equipo de recubrimiento o de moldeo se pueden producir estructuras de cualquier forma, que luego pueden reticularse en condiciones suaves hasta alcanzar la solidez deseada.

55 Este sistema o esta composición también sirven en concreto para producir capas especialmente gruesas, sobre todo de recubrimientos autoadhesivos o capas acrílicas viscoelásticas con un espesor superior a 80 µm. Estas capas son

difíciles de preparar con tecnología de disolventes, porque ello acarrea por ejemplo formación de burbujas y unas velocidades de recubrimiento muy lentas. Como alternativa la laminación de capas delgadas superpuestas resulta compleja y esconde puntos débiles.

Las capas autoadhesivas gruesas pueden ser por ejemplo de acrilato puro sin cargas o mezclado con resinas o con cargas orgánicas o inorgánicas. También es posible la preparación de capas espumadas de celda abierta o cerrada y de espumas sintéticas mediante los métodos conocidos, usando el sistema reticulante-acelerante de la presente invención o la composición térmicamente reticulable de la misma. Como métodos de producción de espuma puede emplearse la espumación por gases comprimidos como nitrógeno o CO<sub>2</sub> o la espumación por agentes hinchantes como hidracina o microesferas expandibles. En caso de usar microesferas expandibles la masa o la capa aplicada se activa de modo adecuado mediante aporte de calor. La espumación puede tener lugar en la extrusora o tras el recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada mediante rodillos adecuados o láminas separadoras. Para producir capas análogas a una espuma también se pueden agregar al poliacrilato autoadhesivo térmicamente reticulado esferas de vidrio huecas o microesferas poliméricas ya expandidas.

Con el uso de sistemas o composiciones de la presente invención también se pueden preparar especialmente capas gruesas que sirvan de soporte para cintas adhesivas recubiertas de masa autoadhesiva por ambas caras. A este respecto se prefieren especialmente las capas cargadas y espumadas utilizables como soportes de cintas adhesivas espumosas. Para estas capas también es conveniente agregar al poliacrilato esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas o microesferas expandidas antes de la adición del sistema reticulante-acelerante o del reticulante o del acelerante. Sobre una capa viscoelástica espumada de este tipo se puede laminar, al menos por una cara, una capa de masa autoadhesiva. Preferiblemente se lamina por ambas caras una capa de poliacrilato sometida previamente a un tratamiento de corona. Como alternativa se pueden laminar capas adhesivas pretratadas de otro modo - es decir capas autoadhesivas y/o térmicamente activables basadas en polímeros distintos del poliacrilato - sobre la capa viscoelástica. Como polímeros básicos son adecuadas las masas adhesivas basadas en caucho natural, cauchos sintéticos, copolímeros en bloque de acrilato, copolímeros en bloque de estireno, EVA, determinadas poliolefinas, poliuretanos especiales, poliviniléter y siliconas. Sin embargo se prefieren las masas que no tienen ningún contenido notable de componentes capaces de migrar y que son tan compatibles con el poliacrilato que pueden difundirse en cantidad importante dentro de la capa de acrilato y variar sus propiedades.

En vez de laminar una capa autoadhesiva por ambas caras también se puede usar, al menos por una cara, una capa de adhesivo termofusible o térmicamente activable. Este tipo de cintas adhesivas asimétricas permite pegar substratos críticos con una adhesión muy resistente, por ejemplo para fijar perfiles de caucho EPDM a vehículos.

Una ventaja especial de los poliacrilatos reticulados según la presente invención es que estas capas, utilizadas como soporte viscoelástico, como masa autoadhesiva o como masa de termosellado, no muestran a igual calidad de superficie ningún perfil de reticulación a través de la capa (o de las respectivas piezas de moldeo elaboradas con los poliacrilatos), al contrario que las capas reticuladas por UV y EBC. La reticulación permite controlar y regular de forma ideal el equilibrio entre las características adhesivas y cohesivas en toda la capa. En cambio en las capas reticuladas por métodos radioquímicos hay generalmente una cara o una parte sobre o subreticulada.

#### Ejemplos

Métodos de medición (general):

Valor K (según FIKENTSCHER) (método de medición A1):

El valor K es una medida del tamaño molecular medio de materiales altamente poliméricos. Para la medición se prepararon disoluciones de polímero al uno por ciento (1g/100 ml) en tolueno y se determinaron sus viscosidades cinemáticas con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de normalizarla a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual se puede calcular el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 1967, 8, 381 y sigtes.).

Cromatografía sobre gel GPC (método de medición A2):

En este documento los datos del peso molecular ponderal promedio  $M_w$  y de la polidispersión PD se refieren a la determinación por cromatografía sobre gel. La determinación se realiza con 100  $\mu$ l de una muestra transparente filtrada (concentración de la muestra 4 g/l). Como eluyente se usa tetrahidrofurano con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición tiene lugar a 25°C. Como columna previa se emplea una del tipo PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usan las columnas del tipo PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, así como 10<sup>5</sup> Å y 10<sup>6</sup> Å, con DI 8,0 mm x 300 mm (columnas de la firma Polymer Standards Service; detección mediante un refractómetro diferencial Shodex R171). El caudal es de 1,0 ml por minuto. La calibración se efectúa contra patrones de PMMA (calibración con poli(metacrilato de metilo)).

Contenido de sólidos (método de medición A3):

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

5 Métodos de medición (masas autoadhesivas):

Prueba de fuerza de adhesión a 180° (método de medición H1):

10 Una tira de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva acrílica extendida en forma de capa sobre poliéster se aplicó sobre unas placas de acero lavadas previamente dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el substrato con una presión correspondiente a un peso de 2 kg. Luego la cinta adhesiva se arrancó enseguida del substrato a una velocidad de 300 mm/min y un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

15 Los resultados de la medición están expresados en N/cm y son la media de tres mediciones. De manera análoga se determinó la fuerza de adhesión sobre polietileno (PE).

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

20 Una tira de 13 mm de ancho y más de 20 mm (por ejemplo 30 mm) de longitud de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie lisa de acero lavada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de unión fue de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura) y la cinta adhesiva sobresalía por el borde de la placa de ensayo (por ejemplo 10 mm según la longitud de 30 mm arriba indicada). A continuación la cinta adhesiva se apretó cuatro veces sobre el soporte de acero con una presión correspondiente a un peso de 2 kg. Esta probeta se colgó verticalmente de forma que el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva quedara hacia abajo.

25 A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg en el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva. La medición se realiza en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa) y a 70°C en una estufa.

30 Los tiempos de resistencia al cizallamiento resultantes (duración hasta el desprendimiento total de la cinta adhesiva del substrato; interrupción de la medición a los 10.000 min) se indican en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Prueba de microcizallamiento (método de medición H3):

35 Este ensayo sirve como prueba rápida de la resistencia al cizallamiento de cintas adhesivas bajo carga térmica.

*Preparación de las probetas para el ensayo de microcizallamiento:*

40 Una cinta adhesiva (de aprox. 50 mm de longitud, 10 mm de anchura) recortada de la respectiva probeta se pega sobre una placa de ensayo de acero lavada con acetona, de manera que la placa de acero sobresalga a la derecha y a la izquierda de la cinta adhesiva y ésta 2 mm por el borde de la placa de ensayo. La superficie de unión de la probeta es de 13 mm x 10 mm = altura x anchura. A continuación la zona de 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 con una tira adhesiva estable alineada que sirve de apoyo para el sensor de medición del recorrido. La probeta se cuelga verticalmente mediante la placa de ensayo.

45 *Prueba de microcizallamiento:*

50 La probeta se carga en el extremo inferior con un peso de 100 g. La temperatura de ensayo es de 40°C y la duración de 30 minutos (15 minutos de carga y 15 minutos de descarga). El resultado del recorrido de cizallamiento tras el tiempo de ensayo prefijado a temperatura constante se indica en  $\mu\text{m}$  como valor máximo ["máx.", recorrido máximo de cizallamiento con 15 minutos de carga], como valor mínimo ["mín.", recorrido de cizallamiento ("desplazamiento residual") durante 15 minutos después de la descarga; al quitar la carga se produce un movimiento de retroceso por relajación]. También se indica el porcentaje de parte elástica ["elást."] =  $(\text{máx.} - \text{mín.}) \times 100 / \text{máx.}$

55 Métodos de medición (formatos de tres capas):

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

60 La fuerza de adhesión sobre acero se determinó en un clima de ensayo con  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  de temperatura y  $50\% \pm 5\%$  de humedad relativa. Las muestras se recortaron a 20 mm de anchura y se pegaron sobre una placa de acero que se limpia y acondiciona antes de la medición. Para ello la placa se friega primero con acetona y después se deja 5 minutos al aire a fin de que se evapore el disolvente. La cara del compuesto estratificado de tres capas opuesta al substrato de ensayo se cubrió luego con una hoja de aluminio de 50  $\mu\text{m}$ , a fin de evitar que la muestra se dilatara durante la medición. Después la muestra de ensayo se pegó sobre el substrato de acero y se apretó con un rodillo.

65 Para ello la cinta se repasó cinco veces con un rodillo de 2 kg a una velocidad de 10 m/min hacia delante y hacia atrás. Inmediatamente después de pasar el rodillo la placa de acero se puso en un soporte especial que permite tirar

de la muestra verticalmente hacia arriba con un ángulo de 90°. La fuerza de adhesión se midió con una máquina de ensayos de tracción Zwick. Cuando se aplica la cara cubierta sobre la placa de acero, la cara abierta del compuesto estratificado de tres capas se lamina primero sobre la hoja de aluminio de 50 µm, se retira el material separador y se

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

Resistencia al cizallamiento - cara abierta y tapada (método de medición V2):

10 La muestra se preparó en un clima de ensayo con 23°C ± 1°C de temperatura y 50% ± 5% de humedad relativa. La probeta se recortó a 13 mm y se pegó sobre una placa de acero. El área de unión es de 20 mm x13 mm (longitud x anchura). La placa de acero se limpió y acondicionó antes de la medición. Para ello la placa se friega primero con acetona y después se deja 5 minutos al aire a fin de que se evapore el disolvente. Una vez pegada la probeta su

15 cara abierta se reforzó con una hoja de aluminio de 50 µm y se repasó dos veces hacia delante y hacia atrás con un rodillo de 2 kg. A continuación se fijó un lazo de correa en el extremo sobresaliente del compuesto estratificado de tres capas. El conjunto se colgó luego en un aparato adecuado y se cargó con un peso de 10 N. El aparato está dispuesto de forma que el peso cargue la probeta en un ángulo de 179° ± 1°. Así se asegura que el compuesto de tres capas no se despegue del borde de la placa. La resistencia al cizallamiento resultante - el tiempo que tarda en caer la muestra después de colgarla - se indica en minutos y corresponde al valor medio de tres mediciones. Para

20 medir la cara cubierta, primero se refuerza la cara abierta con la hoja de aluminio de 50 µm, se retira el material separador y se pega sobre la placa de acero de manera análoga a la descripción. La medición se realiza en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa).

Productos químicos empleados disponibles en el comercio

25

Nombre químico	Nombre comercial	Fabricante	Nº CAS
2,2'-Azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
2,2'-Azobis(isobutironitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
Bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
Resina adhesiva terpeno-fenólica (punto de reblandecimiento 105°C, índice de hidroxilo 30-60)	Dertophene® T105	DRT, Francia	73597-48-5
Pentaeritritatetraglicidiléter	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
3,4-Epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexan-carboxilato	Uvacure® 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
Dimetilpropanfosfonato	Levagard® DMPP	Lanxess	18755-43-6
Bis-(2-dimetilaminoetil)éter	Jeffcat® ZF-20	Huntsman	3033-62-3
trans-2-Aminociclohexanol		Sigma-Aldrich	5456-63-3
N,N,N'-Trimetil-N'-hidroxietil bisaminoetiléter	Jeffcat® ZF-10	Huntsman	83016-70-0
Isoforondiamina		Sigma-Aldrich	2855-13-2
N,N,N,N,N-Pentametildietilentriammina	Jeffcat® ZR-40	Huntsman	3030-47-5
N'-(3-(Dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propandiamina	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
Dietilentriammina	Epikure® 3223	Hexion Spec. Chemicals	111-40-0
N,N,N,N-tetrametilmetandiamina		Sigma-Aldrich	51-80-9
Microesferas termoplásticas (tamaño de partícula 10 - 17 µm; densidad máx. 0,017 g/cm <sup>3</sup> ; temp. de expansión 127 - 139°C [inicio]; 164 - 184°C [exp. máx.])	Expancel® 092DU 40	Akzo Nobel	
Todos los datos de especificación a 20°C; Epikure® también es comercializado con las marcas Epi-Cure® y Bakelite® EPH			

Ejemplos de adhesivos sensibles a la presión

Preparación de los polímeros de partida de los ejemplos B1 hasta B9

30

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros analizados se preparan en disolución mediante una polimerización convencional por radicales libres.

Polímero base P1

35

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 0,5 kg y 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Después de introducir gas

nitrógeno durante 45 minutos en agitación se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se llevó a cabo manteniendo constante esta temperatura exterior. Al cabo de 1 h se volvieron a añadir 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y a las 4 h se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol (96:4).

5 A las 5 y 7 h se reinició respectivamente con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Después de 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta la temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un rendimiento del 99,6%, un valor K de 79,6, un peso molecular medio  $M_w = 1.557.000$  g/mol y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 12,6.

10 Polímero base P2

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 47,5 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 47,5 kg de acrilato de n-butilo, 5 kg de ácido acrílico, 150 g de dibenzoiltritiocarbonato y 66 kg de acetona. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos en agitación se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 50 g de AIBN. Luego se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se llevó a cabo manteniendo constante esta temperatura exterior. Al cabo de 1 h se volvieron a añadir 50 g de AIBN. Después de 4 h se diluyó con 10 kg de acetona. A las 5 y 7 h se añadieron respectivamente 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Tras 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

15 El poliacrilato tiene un rendimiento del 99,5%, un valor K de 41,9, un peso molecular medio  $M_w = 367.000$  g/mol y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 2,8.

Polímero base P3

De modo análogo al ejemplo P1 se polimerizaron 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo y 3 kg de ácido acrílico en 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Se inició dos veces con 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) respectivamente, dos veces con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato respectivamente y se diluyó con 23 kg de mezcla acetona/isopropanol (96:4). Después de 22 h de tiempo de reacción la polimerización se interrumpió y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

25 El poliacrilato tiene un rendimiento del 99,5%, un valor K de 75,1, un peso molecular medio  $M_w = 1.480.000$  g/mol y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 16,1.

Polímero base P4 (soporte viscoelástico)

De modo análogo al ejemplo P1 se polimerizaron 68 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kg de acrilato de metilo y 7 kg de ácido acrílico en 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Se inició dos veces con 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) respectivamente, dos veces con 150 g de bis-(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato respectivamente y se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol (96:4). Después de 22 h de tiempo de reacción la polimerización se interrumpió y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

35 El poliacrilato tiene un rendimiento del 99,7%, un valor K de 51,3, un peso molecular medio  $M_w = 676.000$  g/mol y una polidispersión PD ( $M_w/M_n$ ) = 9,5.

Proceso 1: concentración / preparación de los adhesivos termofusibles:

45 Los polímeros acrílicos (polímeros base P1 hasta P4) se liberan ampliamente de disolvente (contenido residual de disolventes  $\leq 0,3\%$  en peso; véase cada ejemplo) mediante una extrusora monohusillo (extrusora concentradora de Berstorff GmbH, Alemania). Aquí se describen como ejemplo 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 logró un rendimiento de 58,0 kg de fluido/h. Para concentrar se hizo vacío en tres domos distintos. Los vacíos parciales fueron de 20 mbar a 300 mbar respectivamente. La temperatura de salida del hotmelt concentrado es de aprox. 115°C. El contenido de sólidos tras esta etapa de concentración fue del 99,8%.

Proceso 2: preparación de los adhesivos termofusibles modificados y de los soportes viscoelásticos:

55 Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados según el proceso 1 arriba descrito se pasaron directamente a una extrusora de doble husillo WELDING (WELDING Engineers, Orlando, USA; modelo 30 MM DWD; diámetro de husillo 30 mm, longitud del husillo 1 = 1258 mm; longitud del husillo 2 = 1081 mm; 3 zonas) acoplada a continuación. Por medio de un sistema dosificador de sólidos la resina Dertophene® T105 se incorporó en la zona 1 y se mezcló de forma homogénea. A la masa de los ejemplos MT 1 no se le añadió ninguna resina mediante el sistema dosificador de sólidos, sino las microesferas termoplásticas previamente mezcladas con Levagard® DMPP hasta formar una pasta. Aquí se describen como ejemplo los parámetros de mezclado de la resina con el polímero base P1. El número de revoluciones fue de 451 rpm, la intensidad del motor 42 A, se logró un rendimiento de 30,1 kg/h. La temperatura de las zonas 1 y 2 fue respectivamente de 105°C, la temperatura del producto fundido en la zona 1 fue de 117°C y la temperatura de la masa a la salida (zona 3) fue de 100°C.

65 Proceso 3: preparación de las cintas adhesivas según la presente invención, combinación con el sistema reticulante-acelerante para la reticulación térmica y aplicación del recubrimiento:

Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados según los procesos 1 - 2 se fundieron en una extrusora de alimentación (extrusora monohusillo de transporte, de la firma TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y de ahí se pasaron como polímero fundido a una extrusora de doble husillo (de la firma LEISTRITZ, Alemania, modelo LSM 30/34). El aparato se calienta eléctricamente desde fuera y se enfría con aire mediante varias soplantes; está ideado para garantizar que la masa adhesiva tenga un tiempo de permanencia corto en la extrusora y a la vez una buena distribución del sistema reticulante-acelerante en la matriz polimérica. Para ello los ejes mezcladores de la extrusora de doble husillo se alinearon de manera que se alternaran los elementos de mezcla y de transporte. Los respectivos reticulantes y acelerantes se incorporan con un equipo de dosificación adecuado - si es necesario en varios puntos (fig. 1: puntos de dosificación 1.1 y 1.2) y empleando medios dosificadores auxiliares - en las zonas de transporte sin presión de la extrusora de doble husillo. A la salida de la masa adhesiva ya mezclada, es decir con el sistema reticulante-acelerante incorporado, de la extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro) se efectúa el recubrimiento, según la fig. 1 sobre un material soporte en forma de cinta. El tiempo transcurrido desde la dosificación del sistema reticulante-acelerante hasta la conformación o el recubrimiento se denomina tiempo de aplicación e indica el intervalo durante el cual la masa adhesiva mezclada con el sistema reticulante-acelerante o la capa soporte viscoelástica se puede recubrir dejando un buen aspecto óptico (exento de geles y de partículas). El recubrimiento tiene lugar a velocidades de cinta entre 1 m/min y 20 m/min, el rodillo aplicador de la calandria de dos cilindros no se acciona.

En los siguientes ejemplos y en las tablas 1, 3 y 4 se describen con mayor detalle las formulaciones, los parámetros de proceso y las propiedades alcanzadas.

#### Ejemplos B1 hasta B4

Los polímeros base P1 hasta P4 se polimerizaron según el método descrito, se concentraron según el proceso 1 (99,8% de contenido de sólidos) y a continuación se mezclaron con la resina Dertophene® T105 según el proceso 2. Estas masas acrílicas termofusibles se mezclaron luego en continuo según el proceso 3 con el sistema reticulante-acelerante constituido por un

- éter de pentaeritritatetraglicidilo  
en este caso Polypox® R16 de la firma UPPC AG (epóxido)  
y un
- éter de bis-(2-dimetilaminoetil)  
en este caso Jeffcat® ZF-20 de la firma HUNTSMAN (acelerante amínico).

Descripción detallada: en la extrusora de doble husillo descrita en el proceso 3 se mezcló un flujo total de masa, constituido por 70 partes de uno de los polímeros P1 hasta P4 y respectivamente 30 partes de resina Dertophene® T105, de 533,3 g/min (que corresponden a 373 gramos por minuto de polímero puro) con 0,70 g/min del reticulante epoxídico pentaeritritatetraglicidiléter (correspondientes a 0,19% en peso sobre polímero) y 3,71 g/min del acelerante amínico bis-(2-dimetilaminoetil)éter (correspondientes a 0,1% en peso sobre polímero). El epóxido se dosificó con una bomba peristáltica en el punto 1.1 y aparte la amina, también con una bomba peristáltica, en el punto 1.2 (véase fig. 1). Para facilitar la dosificación y mejorar la calidad de la mezcla, el sistema reticulante empleado se diluyó con el dimetilpropilfosfonato Levagard® DMPP de la firma Lanxess (relación respecto al reticulante 0,5:1). Los parámetros de proceso están resumidos en la tabla 3.

El tiempo de elaboración de la mezcla terminada fue mayor de 7 min a una temperatura media de masa de 125°C a la salida de la extrusora de doble husillo LEISTRITZ. El recubrimiento se aplicó con una calandria de dos rodillos según la fig. 1, a una temperatura de 100°C en la superficie de cada uno de ellos y con un gramaje respectivo de 100 g/m<sup>2</sup> sobre lámina de PET de 23 µm. De las cintas adhesivas preparadas de este modo se midió la fuerza de adhesión sobre acero a temperatura ambiente y el microrrecorrido de cizallamiento a 40°C en función del tiempo de almacenamiento. Después de 14 días a temperatura ambiente el microrrecorrido máximo de cizallamiento solo varía inapreciablemente. Los datos técnicos de adherencia de los ejemplos B1 hasta B4 están resumidos en la tabla 4. Estos ejemplos demuestran que pueden elaborarse cintas adhesivas de gran rendimiento que, entre otras cosas, se caracterizan por una buena adherencia sobre substratos polares y apolares (acero y polietileno) y por unas buenas propiedades cohesivas, incluso bajo el efecto de la temperatura.

Tabla 1: datos específicos de las masas

Ejemplo	Polímero base	Valor K	Mezclado según el proceso 2		
			Polímero y aditivos	Productos y cantidades empleadas	
		[ ]		Reticulante Acelerante	
				% e.p. sobre polímero	
B1	P1	79,6	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 105	Polypox® R16 Jeffcat® ZF-20	0,19 0,1
B2	P2	41,9	70 partes de polímero P2 + 30 partes de resina DT 105	Polypox® R16 Jeffcat® ZF-20	0,19 0,1
B3	P3	75,1	70 partes de polímero P3 +	Polypox® R16	0,19

			30 partes de resina DT 105	Jeffcat® ZF-20	0,1
B4	P4	51,3	70 partes de polímero P4 +	Polypox® R16	0,19
			30 partes de resina DT 105	Jeffcat® ZF-20	0,1
Valor K = método de medición A1					
DT 105 = Dertophene® T105					

Comparación de la cinética a temperatura ambiente de distintos acelerantes (ejemplos B5 hasta B9)

5 Los siguientes ejemplos se realizaron respectivamente con el polímero P3, el reticulante epoxídico pentaeritritatetra-  
glicidiléter (Polypox® R16 de la firma UPPC AG, 0,19% en peso referido a polímero) y la resina Dertophene® T105  
(de la firma DRT, 32% en peso referido a polímero). La cantidad de acelerante se eligió de manera que el número de  
grupos básicos activadores fuera constante (véase tabla 2). La concentración molar respecto al poliacrilato varía  
debido al distinto número de funcionalidades por molécula.

10 El gramaje aplicado es respectivamente de 50 g/m<sup>2</sup> sobre lámina de PET de 23 µm. De las cintas adhesivas así  
preparadas se midió la fuerza de adhesión sobre acero a temperatura ambiente y el microrrecorrido de cizallamiento  
a 40°C en función del tiempo de almacenamiento (en la fig. 4 se representan ejemplos elegidos). Los datos técnicos  
de adherencia de los ejemplos B5 hasta B9 están resumidos en la tabla 4. Como el proceso se llevó a cabo de modo  
análogo al ejemplo B3 los parámetros del proceso ya no están indicados explícitamente.

15 Tabla 2: concentraciones de acelerante

Ejemplo	Acelerante	Concentración [%]	Grupos amino/100 g de polímero [moles]
B5	Bis-(2-dimetilaminoetil)éter	0,93	1,2
B6	<i>trans</i> -2-Aminociclohexanol	1,82	1,2
B7	<i>N,N,N'</i> -Trimetil- <i>N'</i> -hidroxietil bisaminoetiléter	1,03	1,2
Ejemplo comparativo B8	Dietilentriamina	0,41	1,2
Ejemplo comparativo B9	<i>N,N,N,N</i> -tetrametilmetandiamina	0,61	1,2

20 En condiciones normales (temperatura ambiente), con el empleo del sistema reticulante-acelerante de la presente  
invención la reacción de reticulación tiene lugar de forma completa mediante los grupos funcionales del poliacrilato,  
incluso sin aporte de calor. En general tras un tiempo de almacenamiento de 7 a 14 días la reacción de reticulación  
está suficientemente completada para disponer de una cinta adhesiva o de una capa soporte operativas. El estado  
final de la reticulación y por lo tanto la cohesión definitiva de la masa se alcanza tras un tiempo de almacenamiento a  
temperatura ambiente entre 14 y 30 días, de forma ventajosa entre 14 y 21 días, según el sistema masa-reticulante  
escogido y, como es de esperar, antes, si la temperatura de almacenamiento es mayor.

25 La reticulación incrementa la cohesión de la masa adhesiva y por tanto también la resistencia al cizallamiento. Los  
grupos de enlace resultantes son muy estables, lo cual permite obtener unas cintas autoadhesivas muy resistentes  
al envejecimiento y al calor. Además se puede demostrar que la elección del acelerante no influye prácticamente en  
las propiedades técnicas de adherencia, pero si mucho en la cinética a temperatura ambiente (véase la figura 4 y la  
tabla 4). En el caso de los ejemplos comparativos B8 y B9 se ve que la reticulación todavía no está completada en el  
30 intervalo de tiempo arriba mencionado o que antes se produce una gelificación en el proceso, a no ser que se utilice  
el sistema reticulante-acelerante de la presente invención.

Tabla 3: parámetros de proceso

Ejemplo	Polímero base		Mezclado según el proceso 2	Parámetros de proceso									
	Polímero	Valor K		Rendimiento total de masa en la EDH [kg/h]	Rpm de la EDH [1/min]	Consumo nominal de corriente de la EDH [A]	Presión a la salida de la EDH [bar]	Temp. de la masa tras la EDH [°C]	Rodillo aplicador RW	Rodillo extensor BW	Tiempo de aplicación [min]		
[ ]	[ ]	[ ]											
B1	P1	79,6	70 partes polímero P1 + 30 partes de resina DT 105	32,0	110	15	12	125	100	100	Mayor de 7		
B2	P2	41,9	70 partes polímero P2 + 30 partes de resina DT 105	32,4	110	7	5	108	100	100	Mayor de 7		
B3	P3	75,1	70 partes polímero P3 + 30 partes de resina DT 105	32,0	110	15	12	125	100	100	Mayor de 7		
B4	P4	51,3	70 partes polímero P4 + 30 partes de resina DT 105	33,0	110	11	13	117	100	100	Mayor de 7		

[EDH = extrusora de doble husillo; DT 105 = Dertophene® T105

Tabla 4: resultados técnicos de adherencia

Ejemplo	Polímero base		Proceso de mezclado 2	Lámina soporte [ ]	Propiedades técnicas de adherencia tras 25 de almacenamiento de las muestras a temperatura ambiente					
	Polímero [ ]	Valor K [ ]			Fuerza de adhesión sobre acero [N/cm]	Fuerza de adhesión sobre PE [N/cm]	Tiempo de resist. al cizallamiento 23°C [min]	Tiempo de resist. al cizallamiento 10 N 70°C [min]	Tiempo de resist. al cizallamiento 10 N parte elástica [μm] / [%]	MRC 40°C / parte elástica [μm] / [%]
B1	P1	79,6	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	9,8	4,2	> 10.000	80	160 / 75	
B2	P2	41,9	70 partes de polímero P2+ 30 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	11,5	5,5	1.600	30	370 / 68	
B3	P3	75,1	70 partes de polímero P3+ 30 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	10,8	4,8	> 10.000	680	120 / 67	
B4	P4	51,3	70 partes de polímero P4+ 30 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	7,4	2,9	> 10.000	580	230 / 73	
B5	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	8,7	5,0	1.124	120	828 / 58	
B6	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	8,6	4,9	1.526	136	344 / 66	
87	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	8,4	4,2	1.794	125	533 / 61	
B8 (Vgl.)	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	No se puede medir, la formulación está gelificada					-
B9 (Vgl.)	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 μm	No se puede medir, la formulación no está reticulada					Mayor de 2000 / 0
Fuerza de adhesión sobre acero / PE = método de medición H1				DT 105 = Dertophene® T105						
Tiempo de resistencia al cizallamiento = método de medición H2				Para el tipo de recubrimiento de los ejemplos B5 a B9 véase tabla 2						
MRC = microrrecorrido de cizallamiento = método de medición H3										

## REIVINDICACIONES

1. Sistema reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos provistos de grupos funcionales adecuados para unirse con grupos epoxi, el cual incluye como mínimo una sustancia que lleva al menos un grupo epoxi (reticulante) y al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)



donde

- los radicales  $R^1$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido o bien forman con el átomo de nitrógeno un anillo de 5-7 miembros que al menos lleva 4 átomos de carbono y como máximo otro heteroátomo como átomo del anillo;
- los radicales  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquileo de 5-7 miembros;
- n representa un número entero de 0 hasta 4; y
- X representa un grupo seleccionado entre -OH, -OR, -SH, -SR y -PR<sub>2</sub>, en el cual los radicales R representan, independientemente entre sí, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> respectivamente lineal o ramificado, sustituido o no sustituido; un grupo arilo sustituido o no sustituido o un heterociclo alifático o aromático (acelerante).
2. Sistema reticulante-acelerante según la reivindicación 1, caracterizado porque X representa un grupo escogido entre -OH, -OR y -PR<sub>2</sub>.
3. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque X representa un grupo escogido entre -OH y -OR.
4. Sistema reticulante-acelerante según la reivindicación 3, caracterizado porque R representa un radical amino-alquilo ocasionalmente sustituido.
5. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque n es igual a 0 (nulo).
6. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos uno de los radicales  $R^1$  representa un radical alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 hasta 8 átomos de carbono.
7. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque ambos radicales  $R^1$  representan, independientemente entre sí, un radical alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 hasta 8 átomos de carbono.
8. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque ambos radicales  $R^1$  representan un grupo metilo.
9. Sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción del número total de grupos amino y fosfino, sustituidos o no sustituidos, del acelerante respecto al número de grupos epoxi del reticulante es de 0,2 : 1 hasta 4 : 1.
10. Composición térmicamente reticulable que lleva al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para unirse con grupos epoxi y un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores.
11. Composición térmicamente reticulable según la reivindicación 10, caracterizada porque la proporción del número total de grupos epoxi del reticulante respecto al número de grupos funcionales del poliacrilato adecuados para unirse a los grupos epoxi está comprendida entre 0,01 : 1 y 1 : 1.
12. Composición térmicamente reticulable según al menos una de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizada porque el contenido total de reticulante es del 0,1 – 5% en peso y el contenido total de acelerante del 0,05 – 5% en peso, referidos respectivamente al poliacrilato puro por reticular.
13. Poliacrilato reticulado que puede obtenerse por reticulación térmica de una composición según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12.
14. Método de reticulación térmica de poliacrilatos provistos de grupos funcionales adecuados para unirse con grupos epoxi, que consiste en emplear un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.

15. Uso de un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 para preparar poliacrilatos térmicamente reticulables.
- 5 16. Uso de un poliacrilato reticulado, según la reivindicación 13, como masa autoadhesiva.

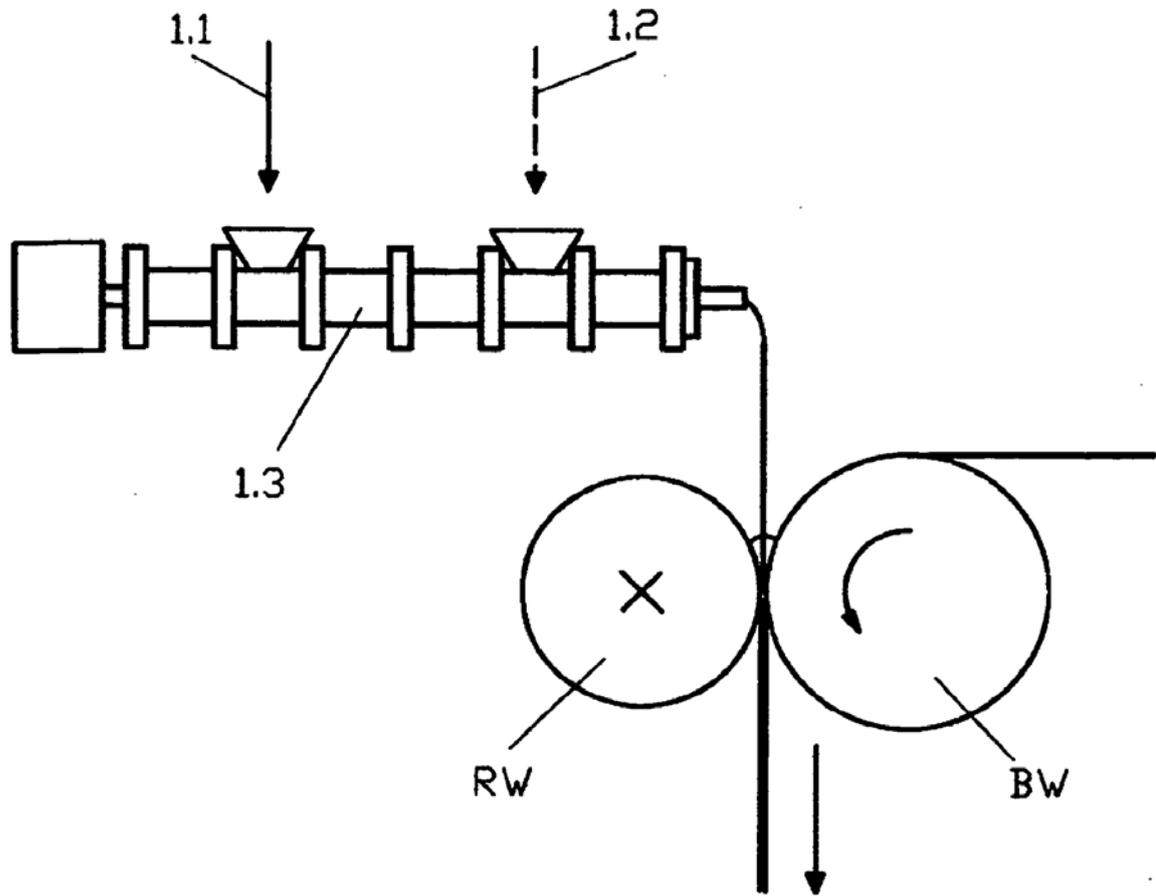


Fig. 1

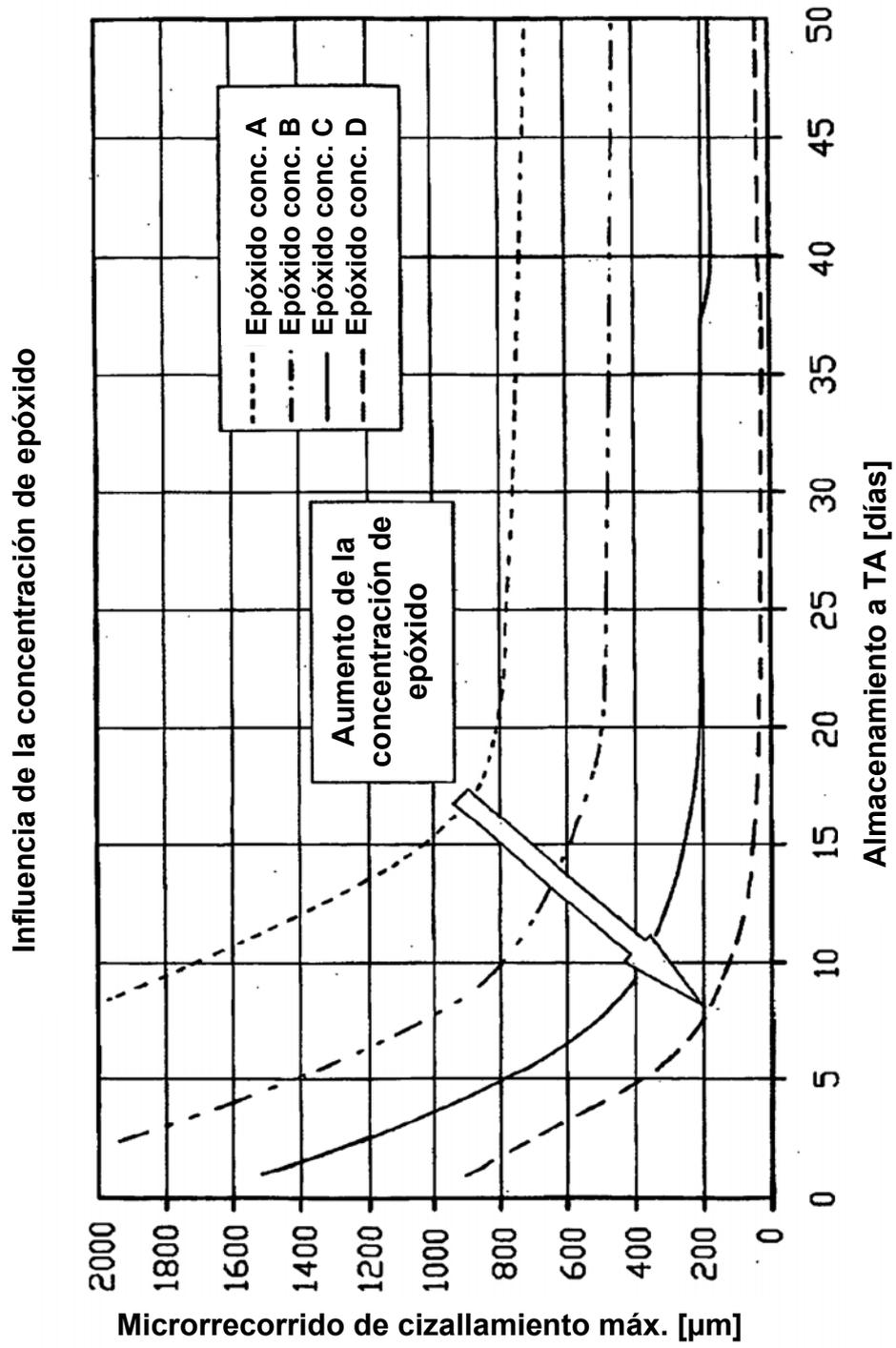


Fig. 2

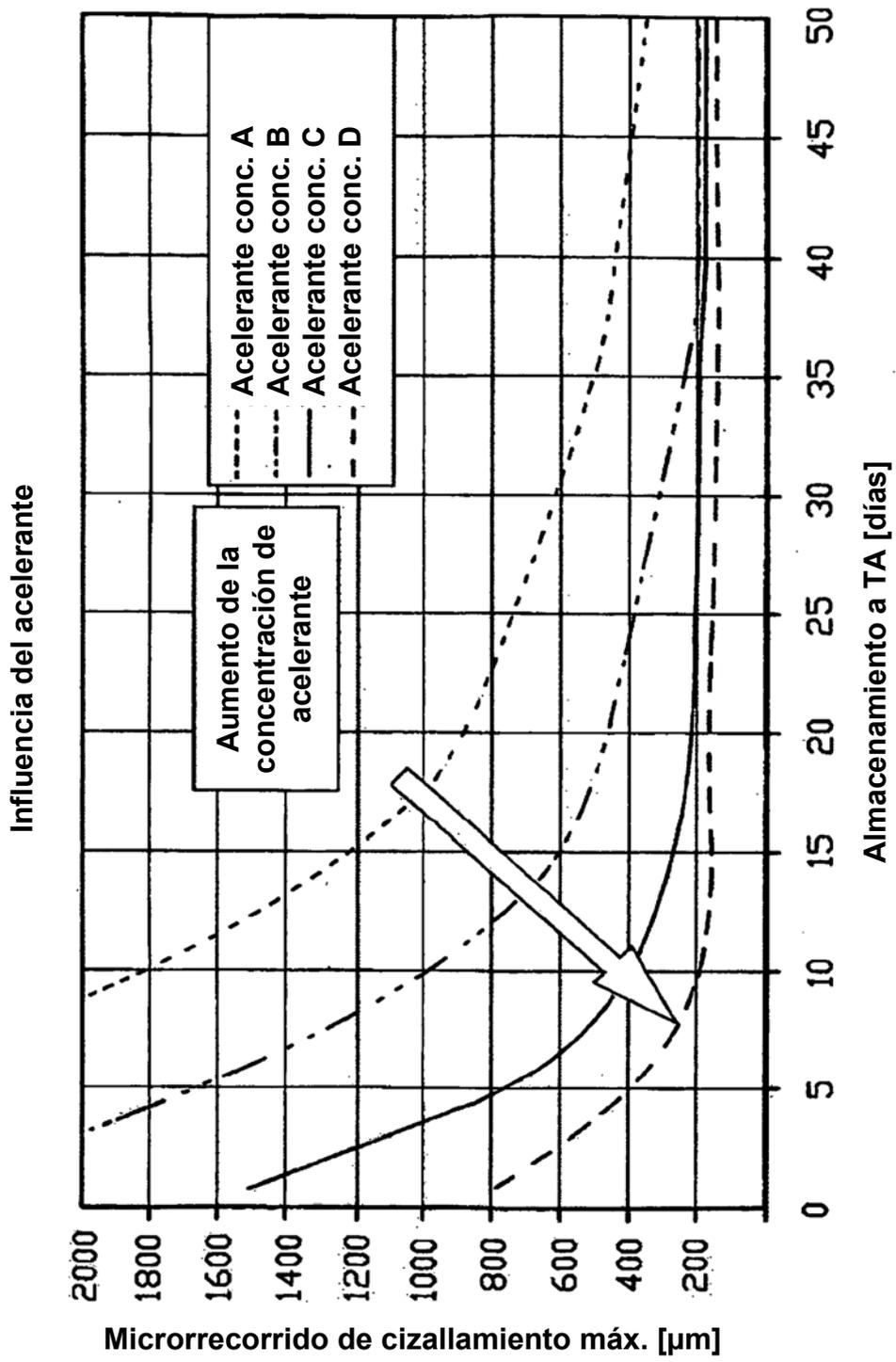


Fig. 3

Cinética a temperatura ambiente de distintos acelerantes a igual concentración de epóxido e igual número de grupos básicos

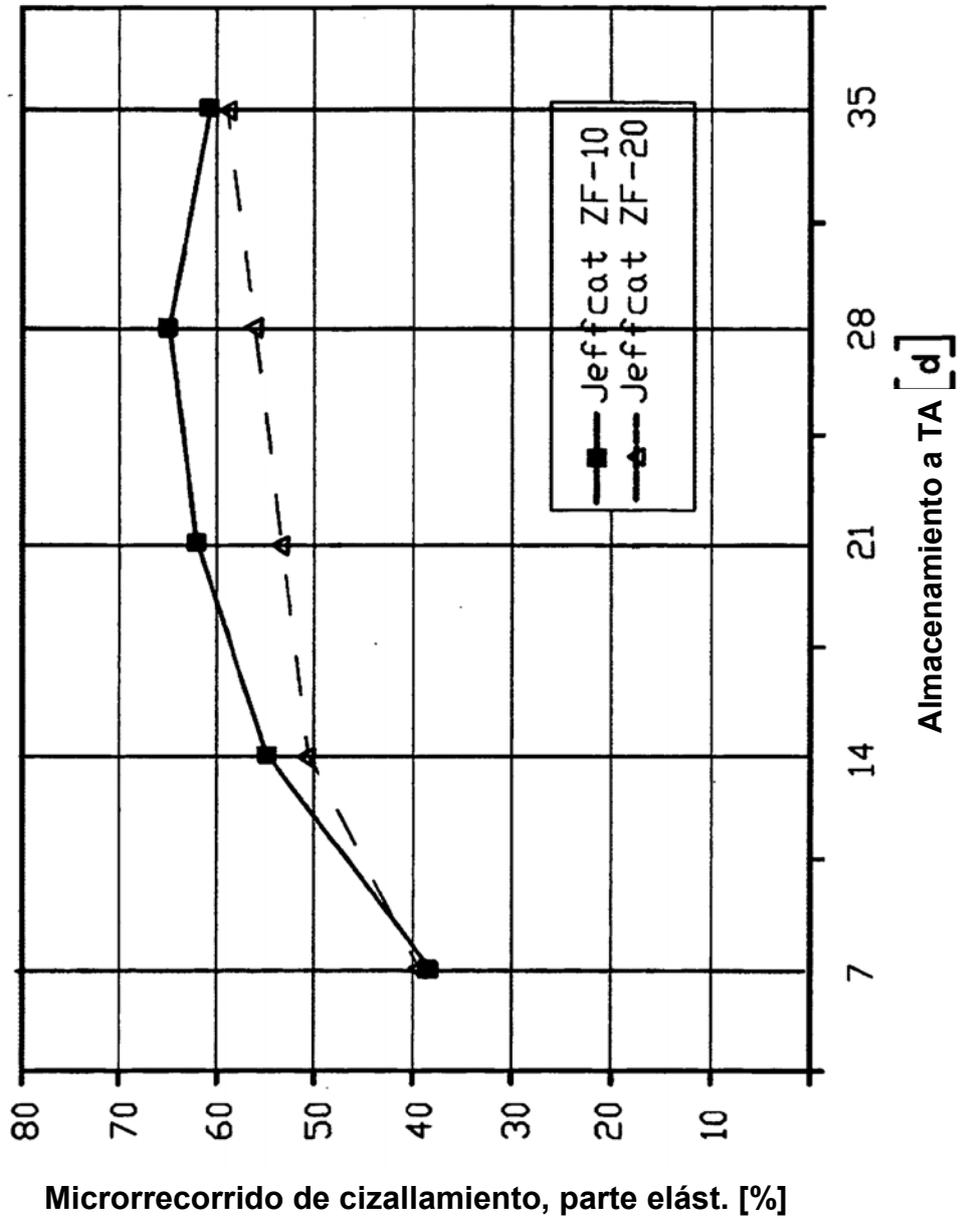


Fig. 4