

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 842**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012 E 12725456 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2718385**

54 Título: **Adhesivo termoplástico, que contiene poli(met)acrilato reticulable por radiación y oligo(met)acrilato con dobles enlaces C-C no acrílicos**

30 Prioridad:

07.06.2011 EP 11168950

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

24.06.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LICHT, ULRIKE;
WULFF, DIRK;
CHRIST, THOMAS y
FILGES, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 842 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

Adhesivo termoplástico, que contiene poli(met)acrilato reticulable por radiación y oligo(met)acrilato con dobles enlaces C-C no acrílicos

5 La invención se refiere a un adhesivo termoplástico reticulable por radiación, que contiene al menos un poli(met)acrilato reticulable por radiación, que está formado por (met)acrilatos de alquilo C1 a C10 y al menos un oligo(met)acrilato, que presenta dobles enlaces C-C no acrílicos. El adhesivo termoplástico contiene un fotoiniciador y puede usarse para la producción de cintas adhesivas.

10 Adhesivos termoplásticos reticulables por radiación se conocen por ejemplo por los documentos DE 102004058070, EP-A 246 848, EP-A 377 191, EP-A 445 641 o WO 01/23488. En las masas adhesivas se desea tanto una buena adherencia (adhesión) al sustrato como una estabilidad interior suficiente (cohesión). Las masas adhesivas curables por radiación, en particular masas adhesivas termoplásticas libres de agua y disolvente, tiene por regla general una buena adhesión. La cohesión puede aumentarse mediante irradiación con luz de alta energía. Mediante el tipo y la duración de la irradiación puede ajustarse la cohesión deseada. Es una ventaja que una masa adhesiva termoplástica con determinada composición química pueda ser adecuada para diferentes usos, en función de los
15 cuales se ajusta la cohesión mediante la irradiación.

20 Para algunas aplicaciones, en particular para cintas adhesivas altamente cohesivas, en cambio, no es aún suficiente la cohesión a temperatura ambiente o a temperaturas más altas, por ejemplo a 70 °C y debido a esto la resistencia al cizallamiento tras la irradiación. Una mayor cohesión de adhesivos termoplásticos a base de los denominados *hotmelts* de acrilato podría conseguirse en teoría mediante más grupos polares en los polímeros de acrilato. Los *hotmelts* de acrilato curables por UV con mayores porcentajes de grupos polares (por ejemplo ácido acrílico, vinilpirrolidona, acrilato de hidroxietilo, ureidometacrilato, etc.) presentan en cambio, a la temperatura de recubrimiento habitual de 130 °C una viscosidad de cizallamiento cero muy alta de más de 100 Pa s, mientras que productos convencionales, con ninguno o pocos grupos polares, tienen habitualmente sólo viscosidades de cizallamiento cero inferiores a 70 Pas. En cambio, debido a la alta viscosidad no pueden usarse los *hotmelts* de acrilato fuertemente polares sin más en el proceso de recubrimiento convencional. Los aditivos que bajan la viscosidad tal como plastificantes, resinas y polímeros mixtos de bajo peso molecular, si bien pueden bajar la viscosidad y permiten un recubrimiento, en cambio destruyen ya con pequeñas cantidades usadas, la cohesión deseada de nuevo y, debido a migraciones que aparecen con frecuencia, tienen también una influencia desfavorable sobre la adhesión y resistencia a peladura. Además, tales aditivos son con frecuencia demasiado absorbentes de UV, o llevan en el *hotmelt* a enturbiamientos, lo que puede alterar sensiblemente la reticulación por UV.
30

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un adhesivo termoplástico con la mayor cohesión posible pero, al mismo tiempo, la menor viscosidad posible a la temperatura de recubrimiento, siendo los constituyentes lo más térmicamente estables posible y evitándose en la medida de lo posible las desventajas mencionadas.

35 El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un adhesivo termoplástico reticulable por radiación, que contiene

(A) al menos un poli(met)acrilato reticulable por radiación, que está formado en al menos el 60 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C1 a C18 y

(B) al menos un oligo(met)acrilato, que contiene uno o varios dobles enlaces C-C olefínicos, no acrílicos y que presenta un valor K inferior o igual a 20,

40 conteniendo el adhesivo termoplástico al menos un fotoiniciador, encontrándose el fotoiniciador como aditivo no unido al poli(met)acrilato A y no unido al oligo(met)acrilato B y/o estando incorporado por polimerización el fotoiniciador en el poli(met)acrilato A y/o estando unido el fotoiniciador al oligo(met)acrilato B.

45 En una forma de realización el fotoiniciador se encuentra exclusivamente como aditivo no unido al poli(met)acrilato A y no unido al oligo(met)acrilato B. En otra forma de realización el fotoiniciador se encuentra exclusivamente como componente incorporado por polimerización en el poli(met)acrilato A y/o como componente unido al oligo(met)acrilato B. En una forma de realización, el fotoiniciador se encuentra exclusivamente como componente incorporado por polimerización en el poli(met)acrilato A.

En una forma de realización, el poli(met)acrilato A no reticulado presenta un valor K de al menos 30 y/o el poli(met)acrilato A no reticulado no contiene ningún doble enlace C-C olefínico, no acrílico.

50 La expresión reticulable por radiación significa que el adhesivo termoplástico contiene al menos un compuesto con al menos un grupo sensible a la radiación y con la irradiación se induce una reacción de reticulación. La irradiación tiene lugar preferentemente con radiación actínica, preferentemente luz UV, en particular radiación UV-C.

55 Los adhesivos termoplásticos, que también se conocen como masas termoadhesivas, termoadhesivos, cola caliente o *hotmelt*, están libres de disolvente y a temperatura ambiente productos más o menos sólidos, que pueden aplicarse sobre una superficie adhesiva en estado caliente debido a la disminución de viscosidad relacionada con ello, y al enfriarse producen la unión adhesiva, pudiendo irradiarse a este respecto aún adhesivos termoplásticos

reticulables por radiación.

A continuación se usa ocasionalmente la denominación "(met)acrilato..." y denominaciones similares como notaciones abreviadas para "acrilato... o metacrilato...".

5 Para conseguir un efecto reductor de la viscosidad adecuado con, al mismo tiempo, una buena cohesión, la relación en peso de poli(met)acrilato reticulable por radiación con respecto a oligo(met)acrilato se encuentra preferentemente en el intervalo de 99:1 a 50:50, de manera especialmente preferente de 95:5 a 75:25.

10 Para la reticulación por radiación el adhesivo termoplástico contiene un fotoiniciador. El fotoiniciador está copolimerizado preferentemente en el poli(met)acrilato A. Puede estar también no unido y estar mezclado únicamente con el polímero. Fotoiniciadores habituales, que pueden añadirse al polímero como aditivo, son por ejemplo acetofenona, éteres de benzoína, bencildialquilcetoles o sus derivados. El contenido del fotoiniciador añadido asciende preferentemente a de 0,05 a 10 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 2 partes en peso por 100 partes en peso de polímero A.

15 Mediante irradiación con luz de alta energía, en particular luz UV, el fotoiniciador o el grupo fotoiniciador provoca una reticulación del polímero y/o del oligómero, preferentemente mediante una reacción de injerto química del grupo fotoiniciador con una cadena polimérica u oligomérica adyacente en el espacio. En particular, la reticulación puede tener lugar mediante inserción de un grupo carbonilo del fotoiniciador en un enlace C-H adyacente con la formación de una agrupación -C-C-O-H. El intervalo de longitud de onda, en el que puede activarse el grupo fotoiniciador, es decir, en el que se encuentra la banda de absorción principal del grupo fotoiniciador, es preferentemente de 200 a 450 nm, de manera especialmente preferente de 250 a 350 nm, de manera muy especialmente preferente de 250 a 280 nm.

20 El adhesivo termoplástico contiene preferentemente de 0,0001 a 0,1 mol, de manera especialmente preferente de 0,0002 a 0,1, de manera muy especialmente preferente de 0,0003 a 0,01 mol del fotoiniciador, o del grupo molecular que actúa como fotoiniciador, unido al polímero y/o al oligómero, por 100 g de adhesivo termoplástico.

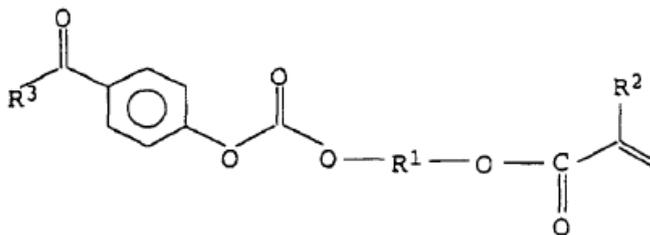
25 En el caso del poli(met)acrilato reticulable por radiación puede tratarse de un adhesivo a base de un polímero con fotoiniciador incorporado por polimerización. El polímero puede producirse mediante polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados con copolimerización de al menos un compuesto orgánico polimerizable por radicales, sensible a la radiación. Los compuestos orgánicos polimerizables por radicales, sensibles a la radiación se denominan en lo sucesivo de forma abreviada como fotoiniciador polimerizable. El fotoiniciador polimerizable puede incorporarse mediante copolimerización por radicales en la cadena polimérica de copolímeros. Los fotoiniciadores polimerizables tienen preferentemente la siguiente estructura principal:

A-X-B

35 en la que A es un resto orgánico monovalente, que como grupo sensible a la radiación presenta preferentemente un grupo fenona, X es un grupo éster, seleccionado de -O-C(=O)-, -(C=O)-O y -O-(C=O)-O-, y B es un resto orgánico monovalente, que contiene un grupo polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado. Restos preferidos son restos que contienen al menos un elemento estructural, que está derivado de fenonas, en particular de acetofenonas o benzofenonas. Los restos B preferidos contienen al menos uno, preferentemente exactamente un grupo acrilato o metacrilato.

40 El etilénicamente insaturado puede estar unido directamente al grupo X. Así mismo, el grupo sensible a la radiación puede estar unido directamente al grupo X. Pueden encontrarse también entre grupo etilénicamente insaturado y el Grupo X o entre grupo sensible a la radiación y grupo X en cada caso un grupo espaciador (separador). El grupo espaciador puede presentar por ejemplo un peso molecular de hasta 500, en particular hasta 300 o 200 g/mol.

Fotoiniciadores adecuados son por ejemplo compuestos con unidades estructurales de acetofenona o benzofenona, por ejemplo se describen en el documento EP 377191 A o el documento EP 1213306 A. Un grupo X preferido es el grupo carbonato -O-(C=O)-O-. Fotoiniciadores polimerizables preferidos son compuestos de fórmula F-1:

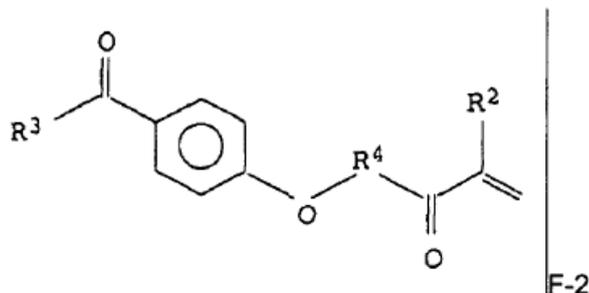


F-1

45 en la que R1 representa un resto orgánico con hasta 30 átomos de C, R2 representa un átomo de H o un grupo metilo y R3 representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido o representa un grupo alquilo C1-C4. R1 representa

de manera especialmente preferente un grupo alquileo, en particular representa un grupo alquileo C2-C8. R3 representa de manera especialmente preferente un grupo metilo o representa un grupo fenilo, de manera muy especialmente preferente representa un grupo fenilo.

5 Derivados de acetofenona y benzofenona adicionales, adecuados fotoiniciadores copolimerizables, son por ejemplo aquellos de fórmula F-2



en la que R2 y R3 puede tener el significado anterior y R4 representa un enlace simple o puede representar (-CH2-CH2-O)n, representando n un número entero de 1 a 12.

10 El poli(met)acrilato está formado en el caso del fotoiniciador incorporado por polimerización preferentemente en del 0,05 al 10 % en peso o en del 0,05 al 5 % en peso, de manera especialmente preferente en del 0,1 al 2 % en peso o en del 0,1 al 1 % en peso por al menos un compuesto copolimerizable, etilénicamente insaturado con un grupo fotoiniciador.

15 El poli(met)acrilato reticulable por radiación está formado en al menos el 60 % en peso, preferentemente en al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C1 a C18. Se prefieren (met)acrilatos de alquilo C1 a C10, en particular (met)acrilatos de alquilo C1-C8, por ejemplo (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-propilhexilo y acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

20 En una forma de realización de la invención, el polímero de poli(met)acrilato se compone en al menos el 80 % en peso por al menos un acrilato que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilhexilo y sus mezclas o el polímero de poli(met)acrilato se compone en al menos el 90 % en peso por acrilato de 2-etilhexilo.

25 El polímero de poli(met)acrilato puede estar formado por compuestos adicionales, etilénicamente insaturados como componentes estructurales, por ejemplo ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en cuenta por ejemplo viniltolueno, alfa- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como vinil éteres pueden mencionarse por ejemplo vinilmetil éter o vinilisobutil éter. Se prefieren vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno. Como monómeros adicionales se tienen en cuenta en particular también monómeros con grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Monómeros adicionales son por ejemplo también (met)acrilamida y monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10. Además se mencionan mono-(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tal como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Monómeros, que además del doble enlace portan aún grupos funcionales adicionales, por ejemplo grupos isocianato, amino, hidroxilo, amida, o glicidilo, pueden mejorar por ejemplo la adherencia sobre sustratos.

45 El polímero de poli(met)acrilato, además de los (met)acrilatos de alquilo C1 a C18, está formado preferentemente por al menos un monómero con grupos polares. Monómeros con grupos polares son por ejemplo monómeros, en los que los grupos polares se seleccionan de grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos ureido, grupos pirrolidona, grupos amida, grupos uretano, grupos urea, grupos piperidinilo, grupos piperazinilo, grupos morfolinilo, grupos imidazoilo y combinaciones de dos o más de los grupos mencionados. Monómeros preferidos con grupos ácido carboxílico son ácido acrílico y ácido metacrílico. Monómeros preferidos con grupos hidroxilo son (met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, en particular (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo.

Los monómeros con grupos polares tienen preferentemente una solubilidad en agua a 21 °C superior a 5 g/litro o superior a 10 g/litro. El polímero de poli(met)acrilato está formado preferentemente en del 0,1 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente en del 0,5 al 25 % en peso o en del 1 al 15 % en peso por los monómeros con grupos polares.

5 En una forma de realización, el poli(met)acrilato está formado por

(a1) al menos el 80 % en peso de al menos un acrilato, que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de propilheptilo y sus mezclas y

10 (a2) del 1 al 15 % en peso de al menos un monómero con grupos polares, que se selecciona del grupo que consiste en grupos ácido carboxílico, grupos amida de ácido carboxílico, grupos pirrolidona, grupos uretano y grupos urea.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero reticulable por radiación se encuentra preferentemente en el intervalo de -60 a +10 °C, en particular en el intervalo de -60 a 0 °C, o de -55 °C a -10 °C, de manera especialmente preferente de -55 °C a -20 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse de acuerdo con métodos habituales tal como análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido (véase, por ejemplo ASTM 3418/82, denominado "midpoint temperature"). Mediante la denominada ecuación de Fox es posible para el experto identificar por adelantado copolímeros en el intervalo de T_g adecuado y producir los mismos de manera controlada mediante variación adecuada del tipo y la cantidad de los monómeros. Según Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, página 123 y según Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 18, 4ª edición, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) para la temperatura de transición vítrea de como máximo polímeros mixtos débilmente reticulados es válido en buena aproximación:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

en la que x¹, x², ..., xⁿ significan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, ..., n y T_g¹, T_g², ..., T_gⁿ las temperaturas de transición vítrea de los polímeros construidos en cada caso sólo por uno de los monómeros 1, 2, ..., n en grados Kelvin. Los valores de T_g para los homopolímeros de la mayoría de los monómeros son conocidos y se exponen por ejemplo en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A21, página 169, VCH Weinheim, 1992; otras fuentes para temperaturas de transición vítrea de homopolímeros forman por ejemplo J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nueva York 1966, 2ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1975, y 3ª Ed. J. Wiley, Nueva York 1989).

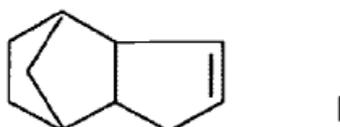
30 El polímero reticulable por radiación tiene preferentemente un valor K de 30 a 80, de manera especialmente preferente de 40 a 60, medido en Tetrahidrofurano (solución al 1 %, 21 °C). El valor K según Fikentscher es una medida para el peso molecular y la viscosidad del polímero. Los oligo(met)acrilatos presentan uno o varios dobles enlaces C-C olefínicos, no acrílicos. Tienen un valor K inferior o igual a 20, preferentemente de 10 a 20, medido en tetrahidrofurano (solución al 1 %, 21 °C).

35 Preferentemente, los oligo(met)acrilatos se componen en al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 60 % en peso, de manera muy especialmente preferente en al menos el 80 % en peso por los denominados monómeros principales. Los monómeros principales se seleccionan de (met)acrilatos de alquilo C1-C20, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Pueden mencionarse por ejemplo éster alquílico de ácido (met)acrílico con un resto alquilo C1-C10, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, éster vinílico de ácido versático y acetato de vinilo. Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en cuenta viniltolueno, alfa- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los halogenuros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferentemente cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. Como vinil éteres pueden mencionarse por ejemplo vinilmetil éter o vinilisobutil éter. Se prefieren vinil éteres de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de C. Como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno y cloropreno, etileno o propileno. Como monómeros principales se prefieren los acrilatos y metacrilatos de alquilo C1 a C10, en particular acrilatos y metacrilatos de alquilo C1 a C8, prefiriéndose especialmente los acrilatos en cada caso. Se prefieren muy especialmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo así como mezclas de estos monómeros.

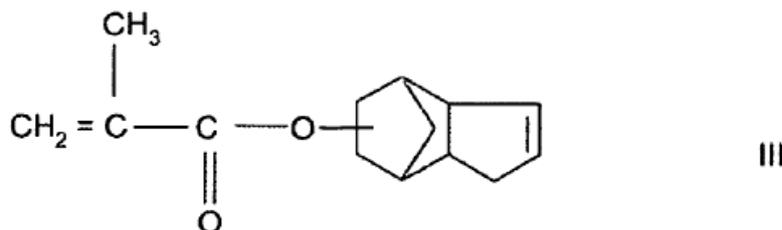
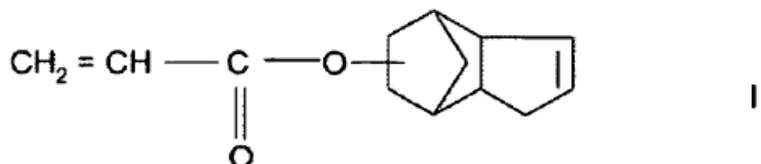
55 Además de los monómeros principales, los oligo(met)acrilatos pueden contener monómeros adicionales, por ejemplo monómeros con grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico o grupos ácido fosfónico. Se prefieren grupos ácido carboxílico. Se mencionan por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros son por ejemplo también monómeros que contienen grupos hidroxilo, en particular

(met)acrilatos de hidroxialquilo C1-C10, (met)acrilamida y monómeros que contienen grupos ureido tal como ureido(met)acrilatos. Como monómeros adicionales se mencionan además mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, (met)acrilatos de amino tal como (met)acrilato de 2-aminoetilo. Se tienen en cuenta en particular también lactamas cíclicas tal como N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama.

5 Los oligo(met)acrilatos están formados preferentemente en al menos el 40 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C1 a C20, en particular los alquil(met)acrilatos de alquilo mencionados anteriormente. Una característica esencial del oligo(met)acrilato es que tiene un contenido en grupos reticulables con dobles enlaces C-C reticulables, no acrílicos (abreviado, grupos reticulables). Dobles enlaces reticulables son en particular aquellos que pueden polimerizarse por radicales con otros dobles enlaces (es decir, reticulan mediante polimerización por radicales) o aquellos que forman radicales mediante escisión de un átomo de hidrógeno (es decir, reticulan mediante reacción de estos radicales). Como grupos reticulables se tienen en cuenta por ejemplo el grupo alilo o grupos de hidrocarburo cíclicos con al menos un doble enlace C-C no aromático. En el caso del grupo de hidrocarburo cíclico se trata en particular de un grupo dihidrodiciclopentadienilo de fórmula:



El grupo reticulable puede unirse, en particular mediante copolimerización con monómeros, que contienen el grupo reticulable, al polímero (monómeros reticulables). Monómeros reticulables adecuados son por ejemplo monómeros que contienen un grupo etilénicamente insaturado reactivo necesario para la polimerización y el grupo reticulable anterior. Durante la polimerización, los grupos reticulables se mantienen al menos en parte los grupos reticulables, dado que en las condiciones de polimerización polimeriza en primer lugar el grupo etilénicamente insaturado más reactivo (por ejemplo un grupo acrílico o metacrílico). Como monómeros se mencionan (met)acrilato de alilo o monómeros con un grupo (met)acrilo y un grupo dihidrodiciclopentadienilo. El grupo (met)acrilo puede estar unido directa o indirectamente (es decir a través de un grupo orgánico como separador o espaciador) al grupo dihidrodiciclopentadienilo, se prefiere (met)acrilato de dihidrodiciclopentadienilo de fórmulas:



30 El oligo(met)acrilato tiene preferentemente un contenido en grupos reticulables de 0,0001 a 0,5 mol/100 g de oligómero, o de 0,0002 a 0,1 o de 0,001 a 0,02 o de 0,003 a 0,01 mol/100 g de oligómero, de manera especialmente preferente de 0,005 a 0,25 mol/100 g de oligómero. Preferentemente se trata de un oligómero reticulable mediante irradiación con luz de alta energía, por ejemplo luz UV o haces electrónicos. De manera correspondiente, el oligómero puede reticularse por ejemplo mediante grupos reticulables anteriores o también, cuando pueden separarse átomos de hidrógeno de la cadena principal de polímero, en particular también con el uso de un fotoiniciador o mediante haces de electrones, de modo que se genera un radical, que puede experimentar reacciones químicas adicionales. El oligómero puede contener adicionalmente uno de los fotoiniciadores descritos anteriormente en forma incorporada por polimerización.

El oligo(met)acrilato tiene preferentemente una viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C de menos de 5000 Pa s, preferentemente menos de 3000 Pa s, de manera especialmente preferente menos de 1000 Pa s.

40 Los poli(met)acrilatos y los oligo(met)acrilatos pueden producirse mediante copolimerización de los componentes monoméricos, opcionalmente incluyendo el fotoiniciador copolimerizable con el uso de los iniciadores de polimerización habituales así como opcionalmente de reguladores, polimerizándose a las temperaturas habituales en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o en disolución. La producción de los oligo(met)acrilatos tiene lugar a este respecto de modo que mediante medidas adecuadas, que limitan el peso

molecular, se garantiza que su valor K sea inferior o igual a 20.

Los bajos pesos moleculares se requieren especialmente por ejemplo mediante el uso de reguladores del peso molecular o mediante el uso de disolventes que regulan el peso molecular, tal como isopropanol u oxilol. También son adecuadas polimerizaciones a temperaturas superiores a 100 °C y/o a bajos contenidos en sólidos. Como alternativa pueden obtenerse oligo(met)acrilatos también mediante polimerización en masa a alta temperatura bajo presión, tal como se describe en el documento WO 03/066704.

Preferentemente, los poli(met)acrilatos y los oligo(met)acrilatos se producen o bien mediante polimerización en emulsión en agua o mediante polimerización de los monómeros en disolventes orgánicos, en particular en disolventes orgánicos de un intervalo de ebullición de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 120 °C con el uso de las cantidades habituales de iniciadores de polimerización, que se encuentra en general a de 0,01 a 10, en particular a del 0,1 a 4 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros. Los polímeros pueden producirse a temperaturas de 20 a 150 °C, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 70 a 120 °C y presiones de 0,01 a 10 MPa (0,1 a 100 bar) (absoluta), preferentemente a 0,03 a 1 MPa (0,3 a 10 bar), en presencia del 0,01 al 10 % en peso de peróxidos o iniciadores azo como iniciadores de polimerización, con respecto a los monómeros y en presencia del 0 al 200 % en peso de disolventes indiferentes, preferentemente del 5 al 25 % en peso, con respecto a los monómeros, es decir mediante polimerización en disolución o en sustancia. Preferentemente la reacción tiene lugar bajo vacío creciente, por ejemplo mediante la disminución de la presión desde presión normal (0,1 MPa (1 bar)) hasta 50 kPa (500 mbar) (absoluta). Disolventes son por ejemplo hidrocarburos, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, cetonas tales como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona, éster etílico de ácido acético, nitrilos tal como acetonitrilo y benzonitrilo o mezclas de los disolventes mencionados. En una forma de realización preferida se usan como disolvente para la polimerización una o varias cetonas con un punto de ebullición inferior a 150 °C a presión normal (0,1 MPa (1 bar)).

Como iniciadores de polimerización se tienen en cuenta por ejemplo azocompuestos, peróxidos de cetona y peróxidos de alquilo, por ejemplo peróxidos de acilo tal como peróxido de benzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de isononanoilo, ésteres alquílicos tal como perpivalato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-butilo, per-maleinato de terc-butilo, per-isononanoato de terc-butilo, per-benzoato de terc-butilo, per-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxidos de dialquilo tal como peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di-terc-butilo y peroxodicarbonatos. Además, como iniciadores pueden usarse iniciadores azo tal como por ejemplo 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(metilisobutilrato) o 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo).

Para llevar a cabo la polimerización, en particular para la producción de los oligómeros, pueden añadirse a la mezcla de reacción también compuestos que reducen el grado de polimerización, los denominados reguladores de polimerización, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Son adecuados por ejemplo compuestos con un grupo tiol por ejemplo mercaptanos tal como mercaptoetanol, terc-butilmercaptano, ácido mercaptosuccínico, éster etilhexílico de ácido tioglicólico, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o dodecilmercaptano.

Después de la polimerización en disolución pueden separarse los disolventes opcionalmente a presión reducida, trabajándose a temperaturas elevadas, por ejemplo en el intervalo de 100 a 150 °C. Los polímeros pueden usarse entonces en estado libre de disolvente (contenido en disolvente preferentemente inferior al 2 % en peso, con respecto a la composición total), es decir como masas fundidas.

El adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención presenta preferentemente una viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C de menos de 100 Pa s. Se usa en forma fundible, libre de disolvente. El disolvente relacionado con la producción puede eliminarse previamente de acuerdo con procedimientos adecuados, preferentemente hasta un contenido residual inferior al 0,5 % en peso, con respecto al contenido en sólidos.

Para la producción de los recubrimientos se aplican las masas adhesivas termoplásticas como masa fundida sobre los materiales que van a recubrirse, por ejemplo sustratos para cintas adhesivas o etiquetas, recubriéndose la superficie al menos en parte con un adhesivo de acuerdo con la invención. La masa adhesiva termoplástica puede aplicarse como masa fundida, es decir en general a temperaturas de 50 a 160 °C, preferentemente de 80 a 150 °C. La cantidad de aplicación de la masa adhesiva es preferentemente de 10 a 100 g/m², de manera especialmente preferente de 20 a 70 g/m². Los grosores de capa son por ejemplo de 2 a 100 micrómetros, preferentemente de 10 a 80 o de 20 a 70 micrómetros.

Como soporte se tienen en cuenta papel o películas de polímero, por ejemplo de poliéster, poliolefinas, en particular polietileno o polipropileno, PVC, celulosa o poliacetato.

El adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención se irradia después de la aplicación sobre el soporte con una radiación de alta energía, preferentemente luz UV, en particular radiación UV-C (200-280 nm), de modo que tiene lugar una reticulación. En general, los sustratos recubiertos se colocan para ello sobre una cinta transportadora y se conduce la cinta transportadora por una fuente de radiación, por ejemplo una lámpara UV. El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración y la intensidad de la irradiación. Preferentemente la energía de radiación asciende en total a de 100 a 1500 mJ/cm² de superficie irradiada. Como irradiador UV pueden usarse irradiadores

habituales, por ejemplo lámparas de mercurio de presión media con una potencia de radiación de 80 a 240 vatios/cm.

5 La masa adhesiva puede aplicarse para la producción de etiquetas adhesivas por ejemplo también en la transferencia sobre soportes tal como papel o láminas de polímero, aplicándose e irradiándose en primer lugar sobre material de soporte recubiertos de manera adhesiva, por ejemplo papel siliconado y laminándose a continuación por ejemplo sobre papel. Después de retirarse el papel siliconado puede irradiarse la capa adhesiva opcionalmente de nuevo. Los agentes adhesivos pueden modificarse y/o confeccionarse de forma en sí habitual.

10 De esta manera pueden producirse artículos adhesivos, en particular artículos adhesivos con propiedades adhesivas. El adhesivo termoplástico de acuerdo con la invención es un material, que en particular después de la reticulación mediante irradiación presenta propiedades adhesivas. Una masa adhesiva es un adhesivo viscoelástico, cuya película unida a temperatura ambiente (20 °C) en estado seco permanece permanentemente pegajosa y adhesiva.

15 Artículos adhesivos preferidos son etiquetas adhesivas, cintas adhesivas y láminas autoadhesivas. Se prefieren especialmente las cintas adhesivas. Son objeto de la invención por lo tanto también cintas adhesivas, que sobre un material de soporte en forma de cinta a uno o ambos lados presentan un recubrimiento con un adhesivo termoplástico reticulado por radiación, de acuerdo con la invención. El material de soporte se selecciona a este respecto preferentemente de polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.

20 Los adhesivos termoplásticos de acuerdo con la invención se caracterizan porque, debido a los grupos polares, presentan una alta adhesión a las superficies de sustrato y, antes de la irradiación, debido al efecto plastificante, reductor de la viscosidad de los oligómeros, pueden aplicarse adecuadamente sobre materiales de soporte, los oligómeros pierden en cambio en su mayor parte su efecto que afecta negativamente en la cohesión después de la irradiación mediante reacciones de injerto y/o de reticulación y las capas de adhesivo irradiadas tienen por consiguiente una alta cohesión.

Ejemplos

25 **Ejemplo P1: Polímero de base altamente viscoso**

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 180 g de metiletilcetona (MEK) y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 50 g de una mezcla monomérica compuesta por 897 g de acrilato de 2-etilhexilo, 100 g de ácido acrílico, 8,57 g de fotoiniciador de fórmula F-1 (al 35 % en o-xileno). Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 2,65 g de una solución de iniciador de 8 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 45 g de MEK y se polimeriza durante 3 min. Entonces se alimentan los 955 g restantes de mezcla monomérica y 50,3 g de solución de iniciador en 3 h. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 2,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 21,7 g de MEK en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

30 Valor K; 1 % en THF: 43,1
Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C: 150 Pas

Ejemplo P2: Polímero de base altamente viscoso

40 En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 307,4 g de MEK y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 85,8 g de una mezcla monomérica compuesta por 1521,5 g de acrilato de 2-etilhexilo, 170 g de ácido acrílico, 24,29 g de fotoiniciador de fórmula F-1 (al 35 % en o-xileno). Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 4,51 g de una solución de iniciador de 13,6 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 76,5 g de MEK y se polimeriza durante 3 min. Entonces se alimentan los 1630 g restantes de mezcla monomérica y 85,6 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 4,53 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 36,9 g de MEK en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

45 Valor K; 1 % en THF: 42,7
Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C: 136 Pas

Ejemplo O3: Copolímero de acrilato con dobles enlaces

55 En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 300 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 57 g de una mezcla monomérica compuesta por 680,00 g de acrilato de etilhexilo, 80,00 g de ácido acrílico, 40,00 g de metacrilato de alilo, 240,00 g de isopropanol. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 8,57 g de una solución de iniciador de 21,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 150,00 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min. Entonces se alimentan los 988 g restantes de mezcla monomérica y

162,7 g de solución de iniciador en 3 h. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 2,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 24 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

5 Valor K; 1 % en THF: 16

Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C: 2,6 Pas

Ejemplo O4: Copolímero de acrilato con dobles enlaces

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 437,5 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 35 g de una mezcla monomérica compuesta por 245 g de acrilato de etilhexilo, 35 g de ácido acrílico, 70 g de acrilato de dicitopentadienilo (DCPA) y 350 g de isopropanol. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 4,67 g de una solución de iniciador de 4,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 42 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 665 g restantes de mezcla monomérica y 42 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 0,93 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 28 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

10 Valor K; 1 % en THF: 12,5

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 3878 Pas

Ejemplo O5: Copolímero de acrilato con dobles enlaces

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 378 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 25 g de una mezcla monomérica compuesta por 375 g de acrilato de n-butilo, 25 g de ácido acrílico, 100 g de DCPA. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 10,2 g de una solución de iniciador de 13,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 88,6 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 475 g restantes de mezcla monomérica y 91,7 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 1,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 40 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

25 Valor K; 1 % en THF: 14,6

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 2137 Pas

Ejemplo O6: Copolímero de acrilato con dobles enlaces

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 437,5 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 35 g de una mezcla monomérica compuesta por 245 g de acrilato de etilhexilo, 35 g de ácido acrílico, 70 g de DCPA y 350 g de isopropanol. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 7,1 g de una solución de iniciador de 9,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 62 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 665 g restantes de mezcla monomérica y 64,2 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 0,93 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 28 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

35 Valor K; 1 % en THF: 11,1

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 647 Pas

Ejemplo O7: Copolímero de acrilato con dobles enlaces

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 1060 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 25 g de una mezcla monomérica compuesta por 375 g de acrilato de n-butilo, 25 g de ácido acrílico, 100 g de DCPA. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 10,2 g de una solución de iniciador de 13,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 88,6 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 475 g restantes de mezcla monomérica y 91,7 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y una solución de 1,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 40 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

50 Valor K; 1 % en THF: 10,9

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 241 Pas

Ejemplo O8

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 300 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 53 g de una mezcla monomérica compuesta por 672 g de acrilato de etilhexilo, 80,00 g de ácido acrílico, 40,00 g de metacrilato de alilo, 22,86 g monómero fotoiniciador de fórmula F-1 (al 35 % en o-xileno) y 240,00 g de isopropanol. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 8,57 g de una solución de iniciador de 21,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 150,00 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 1002 g restantes de mezcla monomérica y 162,7 g de solución de iniciador en 3 h. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 2,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 24 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

Valor K; 1 % en TH F: 11,7

Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C: 0,5 Pas

Ejemplo O9

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 437,5 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 35 g de una mezcla monomérica compuesta por 241 g de acrilato de etilhexilo, 35 g de ácido acrílico, 70 g de DCPA, 10 g de monómero fotoiniciador de fórmula F-1 (al 35 % en o-xileno) y 350 g de isopropanol. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 4,67 g de una solución de iniciador de 4,67 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 42 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min. Entonces se alimentan los 671 g restantes de mezcla monomérica y 42 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 0,93 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 28 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

Valor K; 1 % en THF: 14,8

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 1413 Pas

Ejemplo O10

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 378,8 g de isopropanol y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 25 g de una mezcla monomérica compuesta por 450 g de acrilato de n-butilo, 25 g de ácido acrílico, 25 g de metacrilato de alilo. Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 10,19 g de una solución de iniciador de 13,3 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 88,6 g de isopropanol y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 475 g restantes de mezcla monomérica y 91,7 g de solución de iniciador en 2 h 45 min. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 1,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 40 g de isopropanol en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

Valor K; 1 % en THF: 16,2

Viscosidad de cizallamiento cero a 23 °C: 430 Pas

Ejemplo P11: Polímero de base altamente viscoso

En un aparato de polimerización compuesto por reactor de vidrio, refrigerador de reflujo, agitador y entrada de nitrógeno se disponen previamente en ligera corriente de nitrógeno 362,35 g de MEK y se calienta hasta 80 °C. Se añaden 100,9 g de una mezcla monomérica compuesta por 1690 g de acrilato de n-butilo, 100 g de ácido acrílico, 200 g de N-vinilpirrolidona y 28,6 g de monómero fotoiniciador de fórmula F-1 (al 35 % en o-xileno). Después de volver a alcanzar 80 °C se añaden 4,78 g de una solución de iniciador de 21,6 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) y 74 g de MEK y se polimeriza durante 3 min, Entonces se alimentan los 1917,6 g restantes de mezcla monomérica y 48,7 g de solución de iniciador en 3 h. A continuación se aumenta la temperatura hasta 90 °C y se añade una solución de 5,33 g de perpivalato de terc-butilo (al 75 % en aceite mineral) en 43,4 g de MEK en 30 min. Después se aplica vacío y se separa por destilación el disolvente a como máximo 135 °C y a menos de 5 kPa (50 mbar). A continuación se desgasifica aún con agitación lenta durante 1 h a 135 °C y vacío.

Valor K; 1 % en THF: 42,9

Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C: 112 Pas

Ejemplo 12

80 partes del polímero del Ejemplo P2 se mezclan con 20 partes del oligómero del Ejemplo O8. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 64 Pas.

Ejemplo 13

80 partes del polímero del Ejemplo P2 se mezclan con 20 partes del oligómero del Ejemplo O4. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 79 Pas.

Ejemplo 14

- 5 80 partes del polímero del Ejemplo P2 se mezclan con 20 partes del oligómero del Ejemplo O3. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 65,5 Pas.

Ejemplo 15

80 partes del polímero del Ejemplo P2 se mezclan con 20 partes del oligómero del Ejemplo O9. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 65,6 Pas.

- 10 **Ejemplo 16**

85 partes del polímero del Ejemplo P11 se mezclan con 15 partes del oligómero del Ejemplo O10. La viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C asciende a 73 Pas.

Ejemplo comparativo V1

- 15 90 partes del polímero del Ejemplo P1 se mezclan para la reducción de la viscosidad con 10 partes del plastificante polimérico Palamoll 632. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 84 Pas.

Ejemplo comparativo V2

84,6 partes del polímero del Ejemplo P2 se mezclan para la reducción de la viscosidad con 15,4 partes Palamoll® 632. La viscosidad de cizallamiento cero (130 °C) asciende a 84 Pas.

Medición de los valores de adhesión

- 20 Las resinas se aplicaron por medio de un plato aplicador calentado a 110 °C en una cantidad de 60 g/m² sobre un papel siliconado. Después se irradiaron los papeles recubiertos con luz UV (espectro de H; presión media de Hg, 120 W/cm, dosis de UV-C 65 mJ/cm²). El material irradiado se transfirió entonces a una lámina de poliéster (Hostaphan® RN 36).

Después se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

- 25 El soporte recubierto con la masa adhesiva se cortó en tiras de ensayo de 25 mm de ancho. Para la determinación de la resistencia al cizallamiento (cohesión) se pegaron las tiras de ensayo con una superficie pegada de 25 mm² sobre la superficie de ensayo de acero (acero Afera), se enrollaron con un rollo de 1 kg de peso 1 vez, se almacenaron durante 10 min (en condiciones climáticas normales, 50 % de humedad relativa del aire, 0,1 MPa (1 bar), 23 °C) y a continuación se cargó en suspensión con una pesa de 1 kg (en condiciones climáticas normales). La medida para la resistencia al cizallamiento es el tiempo hasta la caída de la pesa. Se calculó en cada caso el promedio de 5 mediciones.
- 30

En el caso de la determinación de la resistencia a la peladura (adhesión) se pegó en cada caso una tira de ensayo de 2,5 cm de ancho sobre una superficie de ensayo sobre acero y se enrolló un rollo de 1 kg de peso 1 vez. Se tensó entonces con un extremo en la mordaza superior de un aparato de ensayo de alargamiento a la tracción. La tira adhesiva se retiró con 300 mm/min con un ángulo de 180° de la superficie de ensayo, es decir se dobló la tira adhesiva y se retiró en paralelo a la chapa de ensayo y se midió la fuerza aplicada necesaria para ello. La medida para la resistencia a la peladura es la fuerza en N/2,5 cm, que resulta como valor promedio de cinco mediciones. La resistencia a la peladura se determinó 24 horas después del pegado. Después de este tiempo se ha desarrollado la fuerza adhesiva.

- 40 Medición de la viscosidad de cizallamiento cero

La viscosidad de cizallamiento cero es el valor límite de la función de viscosidad a tasas de cizallamiento infinitamente bajas. Se mide con un reómetro Anton Paar MCR 100 (software de evaluación US 200) en geometría placa/placa. Las muestras se miden en cizalladura oscilatoria con pequeña amplitud de cizallamiento del 10 %. Temperatura 130 °C (o tal como se indica), rampa de frecuencia angular log 100-0,1 1/s, espacio de medición 0,5 mm, evaluación según Carreau-Gahleitner I, diámetro del punzón 25 mm.

- 45

Tabla 1: Valores de adhesión

Ejemplo	Viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C [Pa s]	Resistencia al cizallamiento [min]	Resistencia a la peladura [N/25 mm]
P2 (sin oligómero)	136	394	14,5
V2 (P2 + Palamoll)	84	243	17,0
Ejemplo 12 (P2 + O8)	64	493	17,7
Ejemplo 13 (P2 + O4)	79	579	18,5
Ejemplo 14 (P2 + O3)	66	480	14,5
Ejemplo 15 (P2 + O9)	66	687	16,6

- 5 Los Ejemplos 12-15 de acuerdo con la invención muestran que mediante la adición del oligómero puede reducirse la viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C, no perjudicándose o incluso mejorándose la resistencia al cizallamiento. Si bien una adición de plastificantes poliméricos convencionales provoca una disminución deseada de la viscosidad de cizallamiento cero, en cambio lleva a un empeoramiento de la resistencia al cizallamiento.

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo termoplástico reticulable por radiación, que contiene

(A) al menos un poli(met)acrilato reticulable por radiación, que está formado en al menos el 60 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C1 a C18 y

5 (B) al menos un oligo(met)acrilato, que contiene uno o varios dobles enlaces C-C olefínicos, no acrílicos y que presenta un valor K inferior o igual a 20, conteniendo el adhesivo termoplástico al menos un fotoiniciador, encontrándose el fotoiniciador como aditivo no unido al poli(met)acrilato A y no unido al oligo(met)acrilato B y/o estando incorporado por polimerización el fotoiniciador en el poli(met)acrilato A y/o estando unido el fotoiniciador al oligo(met)acrilato B.

10 2. Adhesivo termoplástico de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el al menos un fotoiniciador está incorporado por polimerización exclusivamente en el poli(met)acrilato A.

3. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato A no reticulado presenta un valor K de al menos 30, preferentemente de 30 a 80 y/o no contiene ningún doble enlace C-C olefínico, no acrílico y/o el valor K del oligo(met)acrilato asciende a de 10 a 20.

15 4. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación antes de la reticulación presenta una temperatura de transición vítrea de -60 a +10 °C.

5. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el poli(met)acrilato reticulable por radiación puede reticularse mediante irradiación con luz UV.

20 6. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el fotoiniciador incorporado por polimerización está copolimerizado en el poli(met)acrilato A en forma de un fotoiniciador copolimerizable, etilénicamente insaturado, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso.

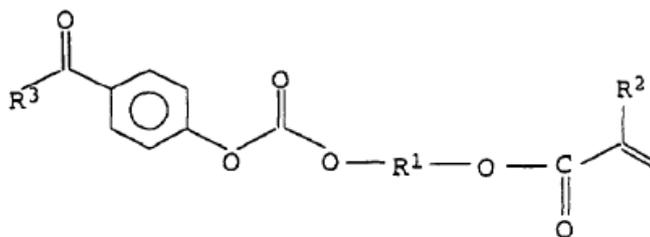
7. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el fotoiniciador en forma no polimerizada presenta la estructura general A-X-B, en la que

25 A es un resto orgánico monovalente, que presenta un grupo fenona,

X es un grupo éster, seleccionado de -O-C(=O)-, -(C=O)-O y -O-(C=O)-O-,

y B es un resto orgánico monovalente, que contiene un grupo polimerizable por radicales, etilénicamente insaturado.

8. Adhesivo termoplástico de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el fotoiniciador en forma no polimerizada presenta la estructura general,



30 en la que R1 representa un resto orgánico divalente con hasta 30 átomos de C, R2 representa un átomo de H o un grupo metilo y R3 representa un grupo fenilo sustituido o no sustituido o representa un grupo alquilo C1-C4.

35 9. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** contiene al menos un poli(met)acrilato reticulable por radiación, en el que el poli(met)acrilato, además de los (met)acrilatos de alquilo C1 a C18, está formado por al menos un monómero con grupos polares, seleccionándose los grupos polares de grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos hidroxilo, grupos ureido, grupos pirrolidona, grupos amida, grupos uretano, grupos urea, grupos piperidinilo, grupos piperazinilo, grupos morfolinilo, grupos imidazoilo y combinaciones de dos o más de los grupos mencionados.

40 10. Adhesivo termoplástico de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el polímero de poli(met)acrilato está formado en del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente en del 0,5 al 25 % en peso, por los monómeros con grupos polares.

11. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** contiene al menos un poli(met)acrilato reticulable por radiación, en donde el poli(met)acrilato

45 (a1) se compone en al menos el 80 % en peso de al menos un acrilato, que se selecciona del grupo que consiste en acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de propilheptilo y sus mezclas y

(a2) se compone del 1 al 15 % en peso de monómeros con grupos polares, seleccionándose los grupos polares de grupos ácido carboxílico, grupos amida de ácido carboxílico, grupos pirrolidona, grupos uretano y grupos urea.

- 5 12. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el oligo(met)acrilato está formado en al menos el 40 % en peso, preferentemente en al menos el 60 % en peso o en al menos el 80 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C1 a C20 y al menos un monómero con doble enlace C-C no acrílico.
- 10 13. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** monómeros con doble enlace C-C no acrílico se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de alilo, monómeros con al menos un grupo (met)acrilato y monómeros con al menos un grupo dihidrodiclopentadienilo y sus mezclas.
- 15 14. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el oligo(met)acrilato contiene de 0,0001 a 0,5 mol /100 g de grupos reticulables con doble enlace C-C no acrílico.
- 15 15. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la viscosidad de cizallamiento cero a 130 °C asciende a menos de 100 Pa s y/o la viscosidad de cizallamiento cero del oligo(met)acrilato a 23 °C asciende a menos de 5000 Pa s, preferentemente menos de 3000 Pa s, de manera especialmente preferente menos de 1000 Pa s.
- 20 16. Adhesivo termoplástico de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación en peso de poli(met)acrilato reticulable por radiación con respecto a oligo(met)acrilato se encuentra en el intervalo de 99:1 a 50:50, preferentemente de 95:5 a 75:25.
17. Cinta adhesiva que sobre un material de soporte en forma de cinta a uno o ambos lados presenta un recubrimiento con un adhesivo termoplástico reticulable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
- 25 18. Cinta adhesiva de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el material de soporte se selecciona de polietileno, polipropileno, celulosa, poliacetato y poliéster.
19. Uso de adhesivo termoplástico reticulable por radiación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 para la producción de cintas adhesivas.