

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 388**

51 Int. Cl.:

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2001** **E 01969543 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016** **EP 1311649**

54 Título: **Masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque con estructura P(A)-P(B)-P(A)**

30 Prioridad:

28.07.2000 DE 10036802

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

14.10.2016

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**HUSEMANN, MARC y
ZÖLLNER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 586 388 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

Masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque con estructura P(A)-P(B)-P(A)

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar una cinta autoadhesiva con una masa autoadhesiva a base de copolímeros en bloque del tipo general P(A)-P(B)-P(A).

Debido a los perfeccionamientos tecnológicos de los procesos de recubrimiento hay una necesidad creciente de nuevos desarrollos en el campo de las masas autoadhesivas. En la industria cada vez tienen mayor importancia los procesos de termofusión (procesos hotmelt) con tecnología de recubrimiento sin disolventes para elaborar masas autoadhesivas, ya que las disposiciones medioambientales cada vez son mayores y los precios de los disolventes siguen aumentando. Por consiguiente los disolventes deberían eliminarse en la mayor medida posible del proceso de producción de las cintas autoadhesivas. La introducción de la tecnología hotmelt plantea exigencias cada vez mayores para las masas adhesivas. En particular se investiga muy intensamente el perfeccionamiento de las masas autoadhesivas de acrilato. Para las aplicaciones industriales de gran calidad se prefieren los poliacrilatos porque son transparentes y estables a la intemperie. Además de dichas ventajas estas masas autoadhesivas de acrilato también deben satisfacer elevados requerimientos de resistencia al cizallamiento y adhesión. Este nivel de requerimientos se alcanza con poliacrilatos de elevado peso molecular, gran polaridad y una reticulación muy eficiente después de su preparación. Sin embargo estas masas autoadhesivas tan polares y resistentes al cizallamiento tienen la desventaja de ser poco adecuadas para el proceso de extrusión hotmelt, que requiere elevadas temperaturas de aplicación y además degrada el peso molecular del polímero por cizallamiento en la extrusora. Este deterioro reduce claramente el nivel técnico de adherencia. La adhesión y la pegajosidad por contacto (tack) suelen ser inferiores porque la temperatura de transición vítrea es relativamente alta por el contenido de grupos polares en las masas adhesivas. En concreto, las resistencias al cizallamiento de las masas autoadhesivas de acrilato aplicadas por termofusión disminuyen claramente en comparación con la masa autoadhesiva original aplicada con disolvente. Por ello en la actualidad se estudian distintos diseños para rebajar la viscosidad del flujo de estas masas autoadhesivas y facilitar así su aplicación por extrusión.

Una posibilidad consiste en reticular muy eficientemente una masa autoadhesiva de acrilato poco viscosa y apolar sobre el soporte, dado el caso incorporando fotoiniciadores UV por polimerización en la cadena de poliacrilato. Así p.ej. se ha usado acrilato de benzoína como comonomero, reticulando con luz sobre el soporte UV [DE 27 43 979 A1]. En cambio, en la patente US 5,073,611 se usó benzofenona y acetofenona como monómeros copolimerizables. Además los poliacrilatos que contienen dobles enlaces se reticulan muy eficientemente por métodos radioquímicos [US 5,741,543].

Por otra parte los copolímeros en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) son elastómeros muy difundidos para masas autoadhesivas aplicables por termofusión [proceso de preparación: patentes US 3,468,972; US 3,595,941; uso en masas autoadhesivas: patentes US 3,239,478; US 3,935,338]. La buena procesabilidad se consigue con un menor peso molecular y una morfología especial [EP 0 451 920 B1] que aumenta la resistencia al cizallamiento. Estas masas autoadhesivas se pueden reticular muy bien con luz UV en presencia de fotoiniciadores (dado el caso incorporados por polimerización) o con radiación electrónica, ya que los bloques centrales contienen numerosos enlaces dobles. No obstante estos elastómeros tienen desventajas, como p.ej. un fuerte envejecimiento bajo luz UV y en una atmósfera con contenido de oxígeno/ozono, y también una resistencia relativamente baja al cizallamiento en caliente, por lo cual estas masas autoadhesivas no sirven para uniones duraderas al exterior ni para su uso en zonas de altas temperaturas.

La combinación de polímeros SIS y poliacrilatos mejora el problema del envejecimiento, de la cohesión elevada y de la reticulación radioquímica eficiente. En la patente US 5,314,962 se describen copolímeros en bloque A-B-A como elastómeros para masas adhesivas, que solo por la formación de un dominio A incrementan la cohesión de la masa adhesiva y por lo tanto no son resistentes al cizallamiento, sobre todo a temperaturas elevadas.

En la patente EP 0 921 170 A1 se describen copolímeros en bloque A-B-A modificados con adiciones de resina. En este caso no se reticuló y por tanto la resistencia al cizallamiento de las masas autoadhesivas descritas también es muy baja. Las patentes EP 1 008 640 y US 5 763 548 revelan masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque y un proceso para prepararlas.

Así pues, la presente invención tiene por objeto proporcionar masas autoadhesivas mejoradas y cinta autoadhesiva a base de poliacrilato que no tengan los inconvenientes del estado técnico o solo en menor medida, que permitan aumentar la cohesión y que sobre todo sean adecuadas para la aplicación mediante el proceso de termofusión y para su uso como adhesivo termofusible, sin perjuicio de sus buenas propiedades como masa autoadhesiva.

Este objetivo se cumple sorprendentemente mediante el proceso de elaboración de cintas autoadhesivas descrito en la reivindicación principal.

Conforme a ello, la reivindicación 1 se refiere a un proceso para elaborar una cinta autoadhesiva con una masa autoadhesiva a base de copolímeros en bloque del tipo general P(A)-P(B)-P(A), donde cada copolímero en bloque consta de un bloque de (co)polímero central P(B) y dos bloques de (co)polímero extremos P(A), y se caracteriza porque

65 • P(A) representa un bloque de (co)polímero de P(A) componente A que consta como mínimo de un monómero A1 y el bloque de (co)polímero P(A) tiene una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior,

- P(B) representa un bloque de (co)polímero de al menos un componente B que consta como mínimo de un monómero B1, y el bloque de (co)polímero P(B) tiene una temperatura de transición vítrea de 20°C o superior,
- el bloque de (co)polímero P(B) es insoluble en el bloque de (co)polímero P(A), los bloques P(B) y P(A) no son miscibles.

5 En una primera forma de ejecución ventajosa de la masa autoadhesiva el componente A consta de al menos dos monómeros A1 y A2. En otra forma de ejecución excelente el componente A2 contiene al menos un grupo funcional que tiene un comportamiento inerte en una reacción de polimerización radicalaria y que sirve para incrementar la cohesión del copolímero en bloque, sobre todo por enlaces entre los copolímeros en bloque individuales, de modo que el grupo funcional del componente A2 de una macromolécula de copolímero en bloque interactúa con al menos otra macromolécula de copolímero en bloque, en concreto mediante una reacción de reticulación.

15 La reticulación se activa ventajosamente mediante radiación energética, como por ejemplo radiación electrónica o luz UV. También sirve el aporte de energía térmica, que provoca la reacción de reticulación según la elección de los respectivos grupos funcionales. La elección del aporte de energía adecuado para cada reacción de reticulación depende de un determinado grupo funcional forma parte del estado técnico y es conocido del especialista.

20 Enlaces entre los copolímeros en bloque individuales en el sentido antedicho son todas las uniones, desde fuerzas de atracción puramente físicas hasta las resultantes de una reacción química (como por ejemplo enlaces covalentes, enlaces iónicos, uniones de Van der Waals).

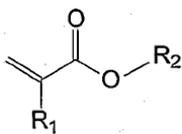
Aquí, además de las reacciones de reticulación arriba descritas también cuentan por ejemplo las interacciones dipolo-dipolo y/o los enlaces por puentes de hidrógeno.

25 Debe mencionarse que en cuanto a la formación de uniones también se pueden incluir las interconexiones, los entrelazamientos, los anclajes o similares de las macromoléculas o de sus cadenas laterales.

30 Según un perfeccionamiento muy favorable de las masas autoadhesivas de la presente invención el bloque P(A) tiene una temperatura de transición vítrea entre -80°C y 0°C y/o el bloque P(B) una temperatura de transición vítrea entre 25°C y 180°C.

Como monómero A1 se pueden utilizar monómeros acrílicos o monómeros vinílicos que rebajan la temperatura de transición vítrea – también combinados con el monómero A2 – por debajo de 0°C.

35 En el sentido de la presente invención ha resultado muy ventajoso el empleo como monómero A1 de al menos un compuesto de la siguiente fórmula general



40 donde R₁ = H o CH₃ y R₂ se escoge del grupo de los radicales alquilo saturados, lineales o ramificados, de 4 hasta 14 átomos de carbono, muy preferentemente 4 hasta 9 átomos de carbono.

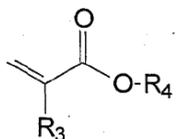
Ejemplos específicos de tales ésteres de ácido acrílico y metacrílico (modificados) son el acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo y sus isómeros ramificados, por ejemplo el acrilato de 2-etilhexilo.

45 En el sentido de la presente invención también es favorable el uso opcional como monómero A1 de monómeros vinílicos de los siguientes grupos:

50 ésteres de vinilo, éteres de vinilo, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos de vinilo con anillos aromáticos o alifáticos en posición directa.

Son ejemplos no exclusivos de estos compuestos el acetato de vinilo, la vinilformamida.

55 Como monómero A2 se emplean ventajosamente monómeros acrílicos o monómeros vinílicos que rebajan la temperatura de transición vítrea del copolímero en bloque – también en combinación con el monómero A1 – por debajo de 0°C y llevan al menos un grupo funcional para la reticulación. En una variante ventajosa del proceso de la presente invención se usa como monómero A2 uno varios compuestos de la siguiente fórmula general



donde R₃ = H o CH₃ y el radical -OR₄ es o contiene el grupo funcional para aumentar la cohesión de la masa autoadhesiva.

5 Para el grupo funcional se elige ventajosamente un grupo hidroxilo, carboxilo, epoxi, amido, isocianato o amino, un grupo que contenga un fotoiniciador UV para la reticulación UV o un grupo insaturado.

10 Como ejemplos especialmente preferidos del componente A2 cabe citar el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, acrilato de benzoína, benzofenona acrilada, acrilamida, dimetilacrilamida y metacrilato de gliceridilo, aunque esta enumeración no es concluyente.

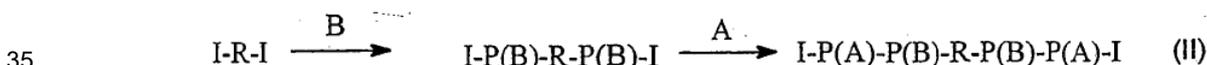
15 Además de monómeros acrílicos también se pueden utilizar compuestos vinílicos con dobles enlaces no reactivos durante la polimerización. Los ejemplos especialmente preferidos para ello son el isopreno y el butadieno. Como acrilatos modificados con dobles enlaces son especialmente adecuados el acrilato de alilo y los ésteres de ácido cinámico acrilados. En la patente US 5,741,543 se describen otros métodos muy ventajosos para introducir los compuestos insaturados.

20 Como monómero B1 debería emplearse al menos un monómero de manera que los bloques P(B) del (co)polímero resultante puedan formar un dominio estructurado en 2 fases con los bloques P(A) del (co)polímero. Como ejemplos cabe mencionar compuestos aromáticos de vinilo, metacrilatos de metilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilatos de isobornilo; sobre todo metacrilato de metilo y estireno.

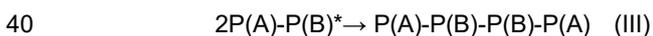
25 En una forma de ejecución preferida de los copolímeros en bloque de la presente invención la masa autoadhesiva tiene un peso molecular medio entre 25.000 y 750.000 g/mol, sobre todo entre 100.000 y 500.000 g/mol. También es ventajoso que la proporción de bloques poliméricos P(B) esté comprendida entre el 10 y el 60 por ciento en peso de todo el copolímero en bloque, con mayor preferencia entre el 15 y el 40 por ciento en peso.

El porcentaje en peso del componente A2 respecto al componente A1 está comprendido preferiblemente entre 0,1 y 20, sobre todo entre 0,5 y 5.

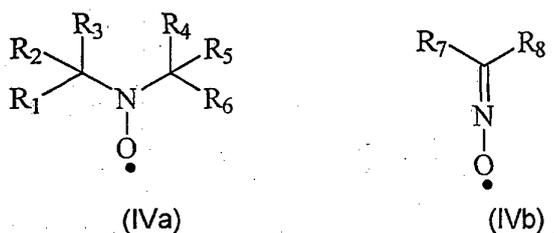
30 Los copolímeros en bloque se preparan por polimerización controlada mediante el proceso RAFT (transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible). Para la preparación se puede usar p.ej. un iniciador difuncional que en una primera etapa inicie la polimerización del componente B y después en una segunda etapa polimerice (II) el componente A (o A1 y A2) como bloques extremos, aislando opcionalmente la etapa intermedia. En la siguiente ecuación de reacción I-R-I representa el iniciador difuncional con los grupos funcionales I.



El copolímero de tres bloques también se puede obtener por recombinación radicalaria de los macromonómeros P(A)-P(B)* (III).



45 En la polimerización de los copolímeros en bloque se pueden usar preferentemente reguladores de nitróxido para el control de los radicales. La polimerización se puede efectuar en presencia de uno o más disolventes orgánicos y/o en presencia de agua o en masa. Preferiblemente se emplea la menor cantidad posible de disolvente. El tiempo de polimerización varía entre 6 y 48 h, dependiendo del rendimiento y de la temperatura. Para la polimerización en disolvente se usan preferiblemente como disolventes ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como el acetato de etilo), hidrocarburos alifáticos (como el n-hexano o el n-heptano), cetonas (como la acetona o la metil-etilcetona), bencina de intervalo de ebullición limitado o mezclas de estos disolventes. Para la polimerización en medios acuosos o en mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se añaden preferiblemente los emulsionantes y estabilizadores que ya conoce el especialista. Como iniciadores de polimerización se emplean los compuestos usuales formadores de radicales, por ejemplo peróxidos, compuestos azoicos y peroxosulfatos. También se pueden utilizar mezclas de iniciadores. Para estabilizar los radicales se usan nitróxidos del tipo (IVa) o (IVb):



donde

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ representan compuestos o átomos idénticos o distintos:

- uno o más halógenos, como p.ej. cloro, bromo o yodo,
- del grupo de los hidrocarburos saturados o insaturados, lineales o cíclicos ramificados,
- del grupo de los ésteres $-COOR_9$ o alcóxidos $-OR_{10}$ o fosfonatos $-PO(OR_{11})_2$, en los cuales R_9 , R_{10} o R_{11} representan grupos de hidrocarburos saturados o insaturados, lineales o cíclicos ramificados.

5 Los compuestos (IVa) o (IVb) también pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo y por lo tanto se pueden usar como macrorradicales o macrorreguladores para formar los copolímeros en bloque. Como reguladores controlados para la polimerización se prefieren más los compuestos del tipo:

- 10
- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (en general conocido y asequible comercialmente como PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimino-PROXYL, 3-aminometil-PROXIL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL
 - 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi pirrolidiniloxilo (en general conocido y asequible comercialmente como TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO,
- 15
- 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo
 - N-terc-butil-1-fenil-2-metil propil nitróxido
 - N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitróxido
 - N-terc-butil-1-dietilfosfeno-2,2-dimetil propil nitróxido
 - N-terc-butil-1-dibencilfosfeno-2,2-dimetil propil nitróxido
- 20
- N-(1-fenil-2-metil propil)-1-dietilfosfeno-1-metil etil nitróxido
 - di-t-butilnitróxido
 - difenilnitróxido
 - t-butil-t-amil nitróxido

25 El proceso RAFT está descrito detalladamente en las patentes WO 98/01478 y WO 99/31144. Para preparar los copolímeros en bloque sirven de manera especialmente ventajosa los tritiocarbonatos [Macromolecules 2000, 33, 243-245], que en una primera etapa copolimerizan estadísticamente monómeros del bloque central y después se pueden aislar o utilizar directamente para incorporar por polimerización los monómeros de los bloques extremos.

30 Para elaborar una masa autoadhesiva, los copolímeros en bloque descritos hasta ahora se procesan en solución o fundidos. Como disolvente sirve uno o varios disolventes orgánicos. Para elaborar una cinta autoadhesiva hay que modificar el copolímero en bloque con resinas. Como resinas se pueden emplear por ejemplo resinas terpénicas, resinas terpenofenólicas, resinas de hidrocarburos C_5 y C_9 , resinas de pineno, indeno y colofonia, solas y también combinadas entre sí. En principio se pueden utilizar todas las resinas solubles en el correspondiente poliácrlato, en particular todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, las resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenadas, resinas de hidrocarburos funcionales, así como resinas naturales.

35 La proporción en peso de las resinas en el copolímero en bloque puede variar entre 0 y 50%, con mayor preferencia entre 20 y 40%.

40 Además se pueden añadir plastificantes, diversas cargas (como por ejemplo negro de humo, TiO_2 , esferas de vidrio macizas o huecas, u otros materiales, agentes de nucleación), agentes expansores, agentes de mezclado y/o antioxidantes.

45 En otro desarrollo ventajoso se añaden sustancias reticulantes solubles/compatibles en P(A). Como reticulantes son adecuados p.ej. los acrilatos multifuncionales, los hidróxidos multifuncionales, los epóxidos multifuncionales, las aminas multifuncionales o los isocianatos multifuncionales. Esta relación no pretende ser completa.

50 En otro desarrollo ventajoso se añaden fotoiniciadores UV a los copolímeros en bloque, en particular a aquellos que tienen grupos capaces de reticular, sobre todo mediante iniciación por luz UV. Son fotoiniciadores adecuados y ventajosos por ejemplo los éteres de benzoína, como p.ej. benzoína metiléter y benzoína isopropiléter; acetofenonas como p.ej. 2,2-dietoxiacetofenona (que puede adquirirse de la firma Ciba Geigy como Irgacure 651), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona; alfa-cetoles sustituidos, como p.ej. 2-metoxi-2-hidroxi propiofenona; cloruros de sulfonilo aromáticos, como p.ej. el cloruro de 2-naftil sulfonilo, y oximas fotoactivas, como p.ej. 1-fenil-1,2-propandion-2-(o-etoxicarbonil)oxima

55 El proceso de la presente invención para elaborar cintas adhesivas se caracteriza porque la masa autoadhesiva se procesa en estado fundido y se aplica concretamente sobre un soporte.

60 Como material soporte para las cintas adhesivas, por ejemplo, se pueden usar materiales usuales y conocidos del especialista, como láminas (de poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), velos, espumas, tejidos y láminas textiles, así como papel separador (papel vegetal, HDPE, LDPE). Esta relación no debe ser excluyente.

65 La reticulación de las masas autoadhesivas termofusibles de la presente invención tiene lugar mediante una breve irradiación UV en la región de 200 - 400 nm con lámparas de mercurio de alta o media presión, p.ej. de 80 hasta 200 W/cm de potencia, o mediante radiación ionizante, como p.ej. radiación electrónica. Para la reticulación UV puede

ser conveniente adaptar la potencia de irradiación a la velocidad de la cinta o bien sombrear parcialmente la cinta en caso de recorrido lento, a fin de disminuir su carga térmica. El tiempo de irradiación depende del tipo constructivo y de la potencia de cada irradiador. Una reticulación también se puede provocar o promover mediante energía térmica, en particular a una temperatura de 70 – 140°C.

5 Para la prueba se recubren láminas de PET o papeles separadores siliconados, según la muestra, con un gramaje de masa de 50 g/m².

10 También forma parte de la presente invención la utilización de la masa autoadhesiva así obtenida para una cinta adhesiva, en la cual la masa autoadhesiva de acrilato puede aplicada formando una película sobre una o las dos caras de un soporte.

15 Seguidamente la presente invención se ilustra con mayor detalle mediante algunos ejemplos. Dependiendo de las propiedades técnicas de adherencia deseadas para el adhesivo termofusible de acrilato hay una selección de monómeros acrílicos y vinílicos. Los datos cuantitativos, partes y porcentajes se refieren a la cantidad total de monómeros.

Ejemplos

20 Métodos de ensayo

Para evaluar las propiedades técnicas de adherencia de las masas autoadhesivas se usaron los siguientes métodos de ensayo.

25 Resistencia al cizallamiento (ensayo A1, A2)

Se aplicó una tira de la cinta adhesiva de 13 mm de ancho sobre una superficie de acero lisa y limpia. La superficie de aplicación fue de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). A continuación se procedió del modo siguiente:

30 Ensayo A1: a temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva y se midió el tiempo hasta la caída del peso.

Ensayo A2: a 70°C se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva y se midió el tiempo hasta la caída del peso.

Las mediciones de los tiempos de resistencia al cizallamiento se indican respectivamente en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

35 Ensayo de la fuerza de adhesión a 180°C (ensayo B)

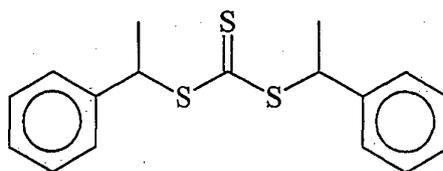
40 Sobre placas de acero se pegó una tira de 20 mm de ancho de una masa autoadhesiva de acrilato aplicada sobre poliéster. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el sustrato con un peso de 2 kg. A continuación la cinta adhesiva se arrancó enseguida del sustrato a 300 mm/min bajo un ángulo de 180°. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en condiciones climatizadas. Los resultados de las mediciones están expresados en N/cm y son el promedio de tres mediciones.

45 Determinación del contenido de gel (ensayo C)

Las muestras de adhesivo exentas de disolvente y cuidadosamente secadas se encierran en un saquito soldado de fieltro de polietileno (fieltro Tyvek). El valor de gel se determina como la diferencia de peso de la muestra antes y después de la extracción con tolueno y corresponde al porcentaje en peso de polímero insoluble en tolueno.

50 Preparación de las muestras

55 Los acrilatos, los metacrilatos y el estireno utilizados son comercialmente asequibles y se purificaron por destilación antes de usarlos. Como regulador se preparó el siguiente tritiocarbonato (V) según Macromolecules 2000, 33, 243-245 y Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



(V)

Realización de las polimerizaciones

De manera general la polimerización se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se prepararon los bloques de poli(acrilato) y en la segunda etapa los bloques de poliestireno o de poli(metacrilato de metilo).

5

Ejemplo 1:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 800 g de acrilato de n-butilo, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Luego se eliminó el disolvente y el monómero restante por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 412.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,67$). Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 30 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules) y 5 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se extendió en solución, formando una capa de 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y después se secó a 120°C durante 15 minutos. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

20

Ejemplo 2:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 800 g de acrilato de 2-etilhexilo, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Luego se eliminó el disolvente y el monómero restante por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 401.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,70$). Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 20 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se liberó de disolvente y después se aplicó en estado fundido a través de una boquilla ranurada, formando una capa de 50 g/m² sobre un papel separador siliconado; a continuación se irradió con una dosis de 60 kGy de radiación electrónica (dosis RE) a una tensión de aceleración de 230 kV. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

25

30

35

Ejemplo 3:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 650 g de acrilato de 2-etilhexilo, 150 g de N-terc-butilacrilamida, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Luego se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 384.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,73$). Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 20 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se liberó de disolvente y después se aplicó en estado fundido a través de una boquilla ranurada, formando una capa de 50 g/m² sobre un papel separador siliconado; a continuación se irradió con una dosis RE de 60 kGy a una tensión de aceleración de 230 kV. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

40

45

50

Ejemplo 4:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 400 g de acrilato de 2-etilhexilo, 400 g de acrilato de n-butilo, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente y el polímero se precipitó en 6,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. Después de separarlo a través de una frita enfriada y secarlo al vacío se introdujeron 400 g del polímero nuevamente en un matraz Schlenk de 2000 ml y se agregaron 500 ml de tolueno, 0,25 g de 1,1'-azobis(1-ciclohexancarbonitrilo) (Vazo 88[®], de la firma DuPont) y 150 g de metacrilato de metilo; el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización a 80°C bajo atmósfera de argón agitando durante 8 h. se enfrió a TA para separar el polímero y éste se disolvió en 700 ml de diclorometano y luego

60

65

se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 445.000 \text{ g/mol}$, $M_{w/n} = 1,61$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 20 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se liberó de disolvente y después se aplicó en estado fundido a través de una boquilla ranurada, formando una capa de 50 g/m^2 sobre un papel separador siliconado; a continuación se irradió con una dosis RE de 60 kGy a una tensión de aceleración de 230 kV. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

Ejemplo 5:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 760 g de acrilato de n-butilo, 40 g de ácido acrílico, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 430.000 \text{ g/mol}$, $M_{w/n} = 1,76$). Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 20 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules), 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell) y 0,6 partes en peso de acetilacetato de aluminio. La masa compuesta se extendió en solución, formando una capa de 50 g/m^2 sobre un papel separador siliconado y después se secó a 120°C durante 20 minutos. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2 y B.

Ejemplo 6:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 780 g de acrilato de 2-etilhexilo, 20 g de acrilato de hidroxietilo, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 405.000 \text{ g/mol}$, $M_{w/n} = 1,71$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y luego se añadieron 20 partes en peso de Foral 85[®] (de la firma Hercules), 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell) y 0,6 partes en peso de Desmodur N75[®] (de la firma Bayer). La masa compuesta se extendió en solución, formando una capa de 50 g/m^2 sobre un papel separador siliconado y después se secó a 120°C durante 20 minutos. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2 y B.

Ejemplo 7:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 796 g de acrilato de 2-etilhexilo, 4 g de benzofenona acrilada Ebecryl 36[®] (de la firma UCB), 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 422.000 \text{ g/mol}$, $M_{w/n} = 1,65$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y después se añadieron 20 partes en peso de RX-207[®] (de la firma Cray Valley) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se extendió en solución, formando una capa de 50 g/m^2 sobre un papel separador siliconado y después se secó a 120°C durante 15 minutos. Para endurecer estas muestras se irradiaron a 20 m/min con un radiador de mercurio de media presión (120 W/cm) en 4 pasadas a través de la lámpara. Como referencia se ensayó igualmente la cinta autoadhesiva no irradiada (ejemplo 7'). Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

Ejemplo 8:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 770 g de acrilato de 2-etilhexilo, 20 g de N-terc-butyl-acrilamida, 4 g de acrilato de benzoína, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de

reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 397.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,73$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y después se añadieron 20 partes en peso de RX-207[®] (de la firma Cray Valley) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se extendió en solución, formando una capa de 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y después se secó a 120°C durante 15 minutos. Para endurecer estas muestras se irradiaron a 20 m/min con un radiador de mercurio de media presión (120 W/cm) en 4 pasadas a través de la lámpara. Como referencia se ensayó igualmente la cinta autoadhesiva no irradiada (ejemplo 8'). Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

Ejemplo 9:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 750 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de acrilato de metilo, 10 g de cinamato acrilado, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 160 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 402.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,78$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y después se añadieron 20 partes en peso de RX-207[®] (de la firma Cray Valley) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se concentró y después se aplicó en estado fundido sobre un papel separador siliconado a través de una boquilla ranurada. Para endurecer la muestra de cinta adhesiva se irradió con una dosis RE de 20 kGy a 230 kV de tensión de aceleración. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

Ejemplo 10:

En un matraz Schlenk de 2000 ml se introdujeron 750 g de acrilato de 2-etilhexilo, 40 g de acrilato de metilo, 10 g de cinamato acrilado, 400 ml de tolueno, 0,156 g del tritiocarbonato (V) y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN); el matraz se desgasificó tres veces y luego se efectuó la polimerización bajo atmósfera de argón. Para la iniciación se calentó a 60°C y se polimerizó agitando durante 8 h. Después se eliminó el disolvente y los monómeros restantes por destilación al vacío y se añadieron 250 ml de tolueno y 240 g de estireno. Tras 24 h adicionales de tiempo de reacción a 90°C se enfrió a TA para separar el polímero; éste se disolvió en 800 ml de diclorometano y después se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado a -78°C) agitando fuertemente. El precipitado se filtró a través de una frita enfriada y luego se analizó por GPC ($M_n = 455.000$ g/mol, $M_{w/n} = 1,89$).

Se disolvieron 100 g del copolímero en bloque en 200 g de tolueno y después se añadieron 20 partes en peso de RX-207[®] (de la firma Cray Valley) y 3 partes en peso de Catenex 945[®] (de la firma Shell). La masa compuesta se concentró y después se aplicó en estado fundido sobre un papel separador siliconado a través de una boquilla ranurada. Para endurecer la muestra de cinta adhesiva se irradió con una dosis RE de 20 kGy a 230 kV de tensión de aceleración. Para analizar las propiedades técnicas de adherencia se emplearon los métodos de ensayo A1, A2, B y C.

Resultados

En la tabla siguiente figuran las propiedades técnicas de adherencia de los ejemplos 1 a 4.

Ejemplo	TRC TA Ensayo A1	TRC 70°C Ensayo A2	FA-acero [N/cm] Ensayo B	Valor de gel [%] Ensayo C
1	390	2	13,5	0
2	+10000	1020	5,1	34
3	+10000	4635	4,6	40
4	+10000	2270	5,0	32

Gramaje: 50 g/m²
 TRC: tiempos de resistencia al cizallamiento [min]
 TA: temperatura ambiente
 FA: adhesión sobre acero

El ejemplo 1 demuestra que con el empleo del copolímero en bloque de la presente invención se pueden preparar masas autoadhesivas muy adherentes. La reticulación por radiación electrónica permite aumentar claramente la resistencia al cizallamiento, sobre todo en caliente. En el ejemplo 3 se comprueba que la resistencia al cizallamiento

en caliente se puede incrementar aún más aumentando la temperatura de transición vítrea con N-terc-butilacrilamida en los bloques extremos. Con un bloque central de PMMA también se consigue una buena cohesión (ejemplo 4).

En la tabla 2 están representados los resultados de las valoraciones técnicas de adherencia de los ejemplos 5 a 10.

5

Tabla 2				
Ejemplo	TRC TA Ensayo A1	TRC 70°C Ensayo A2	FA-acero [N/cm] Ensayo B	Valor de gel [%] Ensayo C
5	+10000	2350	5,8	--
6	+10000	1755	5,7	--
7	+10000	1090	6,4	49
7'	765	15	12,7	0
8	+10000	4550	6,0	54
8'	465	5	12,2	0
9	+10000	1105	5,7	52
10	+10000	3005	5,4	55

Gramaje: 50 g/m²
 TRC: tiempos de resistencia al cizallamiento [min]
 TA: temperatura ambiente
 FA: adhesión sobre acero

10

Los ejemplos 5 y 6 demuestran que tanto el ácido acrílico como el acrilato de hidroxietilo son grupos funcionales adecuados para introducir en el copolímero en bloque y pueden utilizarse en la reticulación térmica con quelatos metálicos o con isocianatos multifuncionales, lo cual permite conseguir masas autoadhesivas muy resistentes al cizallamiento. Los ejemplos 7 y 8 demuestran además que los fotoiniciadores son copolimerizables y promueven la gelificación tras la irradiación UV. La comparación con las muestras no irradiadas (ejemplos 7' y 8') revela unos valores de resistencia al cizallamiento claramente superiores para las muestras irradiadas, tanto a la temperatura ambiente como en caliente, lo cual está relacionado con un notable aumento de la cohesión.

15

Los ejemplos 9 y 10 demuestran que la incorporación de dobles enlaces favorece la reticulación mediante radiación electrónica y por tanto permite reticular eficientemente los copolímeros en bloque de acrilato.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para elaborar una cinta autoadhesiva con una masa autoadhesiva a base de copolímeros en bloque del tipo general P(A)-P(B)-P(A), donde cada copolímero en bloque consta de un (co)polímero en bloque central P(B) y dos (co)polímeros en bloque extremos P(A), en el cual

- P(A) representa un bloque de (co)polímero de un componente A que consta como mínimo de un monómero A1 y el bloque de (co)polímero P(A) tiene una temperatura de transición vítrea de 0°C o inferior,
 - P(B) representa un bloque de (co)polímero de al menos un componente B, que tiene una temperatura de transición vítrea de 20°C o superior,
 - el bloque de (co)polímero P(B) es insoluble en el bloque de (co)polímero P(A), los bloques P(B) y P(A) no son miscibles.

caracterizado porque

- los copolímeros en bloque se preparan por polimerización mediante el mecanismo de "transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible" (RAFT) y
 - a los copolímeros en bloque se les añaden resinas que son solubles en los poliácridatos;
 - la masa autoadhesiva se aplica sobre un soporte.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque como resinas se pueden usar resinas terpénicas, resinas terpenofenólicas, resinas de hidrocarburos C₅ y C₉, resinas de pineno, indeno y/o colofonia.

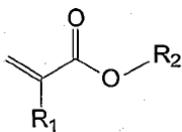
3. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción en peso de resinas puede ser de hasta el 50%, con mayor preferencia entre 20 y 40%, respecto a los copolímeros en bloque.

4. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente A consta como mínimo de dos monómeros A1 y A2.

5. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente A2 lleva al menos un grupo funcional que se comporta de manera inerte en una reacción de polimerización radicalaria y que sirve para aumentar la cohesión del copolímero en bloque, en concreto mediante enlaces entre los copolímeros en bloque individuales, de modo que el grupo funcional del componente A2 de una macromolécula de copolímero en bloque interactúa con al menos otra macromolécula de copolímero en bloque, en particular mediante una reacción de reticulación.

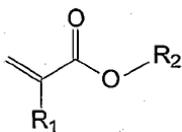
6. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el bloque P(A) tiene una temperatura de transición vítrea entre -80°C y 0°C y/o el bloque P(B) una temperatura de transición vítrea entre 25°C y 180°C.

7. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como monómero A1 se usa al menos un compuesto de la siguiente fórmula general



donde R₁ = H o CH₃ y R₂ se escoge del grupo de los radicales alquilo saturados, lineales o ramificados, de 4 - 14 átomos de carbono.

8. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como monómero A2 se usa al menos un compuesto de la siguiente fórmula general



donde R₁ = H o CH₃ y -OR₂ representa o contiene el grupo funcional que sirve para aumentar la cohesión.

9. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo funcional que sirve para aumentar la cohesión es un grupo hidroxilo, carboxilo, epoxi, amido, isocianato o amino, un grupo que contiene un fotoiniciador UV para la reticulación UV o un grupo insaturado.

10. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como componente B se usa al menos un monómero de modo que los bloques P(B) del (co)polímero resultante puedan formar un dominio estructurado en 2 fases con los bloques P(A) del (co)polímero.
- 5 11. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa autoadhesiva tiene un peso molecular medio entre 25.000 y 750.000 g/mol, sobre todo entre 100.000 y 500.000 g/mol.
12. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de los bloques de (co)polímero P(B) es del 10 al 60% en peso, sobre todo del 15 al 40%, de todo el copolímero en bloque.
- 10 13. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje en peso del componente A2 respecto al componente A1 está comprendido entre 0,1 y 20, sobre todo entre 0,5 y 5.
- 15 14. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a lo largo del proceso de preparación y/o elaboración se incorporan a la masa autoadhesiva aditivos tales como antioxidantes, agentes protectores de la luz, agentes protectores del ozono, ácidos grasos, plastificantes, agentes de nucleación, agentes expansores, acelerantes y/o cargas.
- 20 15. Proceso según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la masa autoadhesiva se procesa en estado fundido, aplicándola concretamente sobre un soporte.