

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 003**

51 Int. Cl.:

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2001 PCT/EP2001/08738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2002 WO0210308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2001 E 01971799 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 1311650**

54 Título: **Masas adhesivas a base de copolímeros de bloques de estructura p(a/c)-p(b)-p(a/c)**

30 Prioridad:

28.07.2000 DE 10036803

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

20.10.2016

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 2 587 003 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 adhesivas a base de copolímeros de bloques de estructura p(a/c)-p(b)-p(a/c)

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una cinta adhesiva con una masa adhesiva a base de copolímeros de bloques del tipo general P(A/C)-P(B)-P(A/C).

En el campo de las masas adhesivas, existe debido al progreso tecnológico en procedimientos de recubrimientos una necesidad progresiva de nuevos desarrollos. En la industria, son de importancia creciente los procedimientos de fusión en caliente (procedimientos Hotmelt) con técnicas de recubrimientos sin disolventes para la producción de masas adhesivas, ya que los requisitos ambientales son cada vez mayores y los precios de disolventes aumentan. Por lo tanto, los disolventes se deberían eliminar en la medida de lo posible del proceso de fabricación para cintas adhesivas. Con la incorporación de la tecnología de fusión, se establecen siempre mayores requerimientos en las masas adhesivas. Se estudian de modo muy intensivo mejoras en las masas adhesivas acrílicas. Para aplicaciones industriales de alto valor añadido, se prefieren poliacrilatos, ya que estos son transparentes y estables a la intemperie. Además de estas ventajas a estas masas adhesivas de acrilato, se les exigen también grandes requerimientos en el campo de la resistencia al cizallamiento y de fuerza adhesiva. Este perfil de requerimientos se consigue con poliacrilatos con alto peso molecular, de alta polaridad y subsiguientemente reticulación eficiente. Estas masas adhesivas muy resistentes al cizallamiento y polares poseen la desventaja de que no son adecuadas para el proceso de extrusión de masa fundida en caliente, ya que se requieren elevadas temperaturas de aplicación y, además, se degrada en el extrusor el peso molecular del polímero por cizallamiento. Con este daño, se reduce el nivel de adhesividad claramente. La fuerza adhesiva y la pegajosidad (Tack) son, por lo general, bajas, ya que la temperatura de transición vítrea es relativamente alta debido a las porciones polares en las masas adhesivas. En especial, las resistencias a cizallamiento de las masas adhesivas acrílicas recubiertas por fusión se encuentran claramente por debajo, en comparación con la masa adhesiva recubierta originalmente con disolvente. Por lo tanto, se estudian actualmente diversos enfoques para la reducción de la viscosidad en fluencia y, con ello, el recubrimiento por extrusión más sencillo de estas masas adhesivas. En la técnica, se siguen diversos enfoques para conseguir este objetivo. Una posibilidad a tal efecto es la reticulación muy eficiente de una masa adhesiva de acrilato de baja viscosidad y no polar ya sobre el sustrato. Acrilatos con grupos con exceso de electrones se copolimerizan y estabilizan radicales que se generan durante la reticulación con UV o ESH (ESH: endurecimiento por radiación con electrones). Ejemplos de ellos son monómeros que contienen aminas terciarias [documento WO 96/35725], butilacrilamida terciaria como monómero [documento US 5.194.455] y tetrahidrofurilacrilatos [documento EP 0 343 467 B1]. Un enfoque adicional de reticulación eficiente es la copolimerización de fotoiniciadores UV en la cadena de poliacrilato. De este modo, se usó, por ejemplo, acrilato de benzoína como comonomero y se llevó a cabo la reticulación sobre el sustrato con radiación UV [documento DE 27 43 979 A1]. En el documento US 5.073.611, se usaron por contra benzofenona y acetofenona como monómeros copolimerizables.

Tiene lugar una reticulación muy eficiente químicamente por radiación en poliacrilatos que contienen enlaces dobles [documento US 5.741.543].

Copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) son, por el contrario, elastómeros muy difundidos para masas adhesivas procesadas por fusión [procedimiento de producción: documentos US 3.468.972; US 3.595.941; uso en masas adhesivas: documentos US 3.239.478; US 3.935.338]. La buena procesabilidad se consigue con un peso molecular bajo y con una morfología especial [documento EP 0451 920 B1]. Estas masas adhesivas son muy bien reticulables con radiación UV en presencia de fotoiniciadores o con irradiación de electrones, ya que los bloques medios contienen una pluralidad de enlaces dobles. En consecuencia, estos elastómeros presentan desventajas como, por ejemplo, el fuerte envejecimiento con radiación UV (pero también en luz natural) y en una atmósfera que contiene oxígeno/ozono. Otra propiedad muy desfavorable para la aplicación es la resistencia al cizallamiento con calor relativamente bajo. Estas masas adhesivas son, por lo tanto, revestimientos externos de plazo prolongado y no son adecuadas para aplicaciones a intervalos de temperaturas superiores. Lo mismo es válido también para otros copolímeros de bloques que poseen un bloque medio que contiene al menos un enlace doble [documento US 5851.664]. Una solución de la problemática del envejecimiento, de la procesabilidad en fase fundida, de la alta cohesión y de la reticulación química por radiación eficiente la aporta la combinación de polímeros SIS y poliacrilatos. De este modo se describieron en el documento US H1.251 copolímeros de dieno que contienen acrilato para aplicaciones en estado fundido, que reducen igualmente el envejecimiento - condicionado por la gran cantidad de enlaces dobles que quedan.

En el documento US 5.314.962 se describen copolímeros de bloques A-B-A como elastómeros para masas adhesivas, que poseen como criterio de formación de cohesión solo la formación de dominios A y, por lo tanto, - de forma particular a altas temperaturas - no son muy resistentes al cizallamiento.

En el documento EP 0 921 170 A1, se describen copolímeros de bloques A-B-A, que se modificaron con aditivos de resina. No tuvo lugar reticulación de modo que también en este caso la resistencia al cizallamiento de las masas adhesivas descritas es muy baja. El documento EP1008640 da a conocer masas adhesivas a base de copolímeros de bloques y un procedimiento para su producción. Por lo tanto, es objetivo de la invención proporcionar masas adhesivas mejoradas y cinta adhesiva basada en poliacrilato, que no muestran o muestran solo de forma reducida

las desventajas del estado de la técnica, que muestran también en estado reticulado un bajo envejecimiento, y que son adecuadas de forma particular para el procesamiento en el procedimiento por fusión en caliente y para el uso como adhesivo fundido en caliente, sin que a este respecto se pierdan las propiedades favorables para el uso como masa adhesiva.

5 Se consigue el objetivo con el procedimiento para la producción de cintas adhesivas, como se representa en la reivindicación principal.

10 En consecuencia, la reivindicación principal se refiere a un procedimiento para la producción de una cinta adhesiva con una masa adhesiva a base de copolímeros de bloques del tipo general P(A/C)-P(B)-P(A/C), en el que cada copolímero de bloques se compone de un bloque de copolímero medio P(B) y dos bloques de polímero terminales (P(A/C), y en donde

15 - P(B) representa un bloque de (co)polímero, que se obtiene a partir de un componente B, que se compone de al menos un monómero B1, no superando la temperatura de transición vítrea del bloque de (co)polímero P(B) 0 °C,

20 - P(A/C) representa un bloque de copolímero, que se obtiene a partir de un componente A/C, que se compone de al menos dos monómeros A1 y C1, en donde el bloque de copolímero P(A/C) posee una temperatura de transición vítrea de 20 °C a 175 °C, y en donde el al menos un monómero C1 contiene al menos un grupo funcional que puede reticularse,

- el bloque de (co)polímero P(B) es insoluble en el bloque de (co)polímero P(A), los bloques de (co)polímero P(A) y P(B) no son miscibles.

25 En una primera forma de realización ventajosa de esta invención, el grupo funcional que puede reticularse del monómero C1 es un grupo insaturado, que puede reticularse químicamente por radiación, de forma particular con una reticulación que es provocada por irradiación UV o por irradiación con haces de electrones. Este puede ser de forma especialmente favorable un resto alquilo insaturado, que presenta al menos un enlace doble C-C.

30 Para acrilatos modificados con enlaces dobles, son adecuados de forma especialmente ventajosa en el sentido de la invención ésteres de ácido cinnámico acrilados.

Una forma de realización adicional muy favorable de la masa adhesiva posee grupos funcionales que pueden reticularse de monómeros C1, que pueden dar una reacción de reticulación con el influjo de energía térmica.

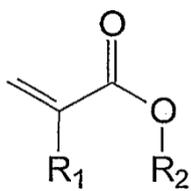
35 Son muy preferidos para la masa adhesiva los grupos funcionales que pueden reticularse térmicamente, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos amida de ácido, grupos isocianato o grupos amino.

40 Como monómeros C1, se usan de forma preferida monómeros de acrílo o monómeros de vinilo, que suben la temperatura de transición vítrea del bloque de copolímero P(A/C) -también en combinación con los monómeros A1- por encima de 20 °C.

45 Ejemplos especialmente preferidos para monómeros C1 son fotoiniciadores acrilados como, por ejemplo, acrilato de benzoína o benzofenona acrilada, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol alílico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de gliceridilo, sin que esta lista sea exhaustiva.

50 Como monómeros para el componente B, se usan de forma ventajosa monómero de acrílo o monómeros de vinilo también en combinación entre sí, encontrándose la temperatura de transición vítrea del bloque medio por debajo de 0 C.

55 En una forma de realización muy ventajosa de la masa adhesiva de acuerdo con la invención, se usan como monómeros para el componente B uno o varios compuestos, que pueden describirse con la siguiente fórmula general.



A este respecto, R₁ = H o CH₃, el resto R₂ se selecciona del grupo de grupos alquilo saturados, ramificados o no ramificados, con 4 a 14 átomos de carbono.

60

Monómeros de acrílo, que se usan preferiblemente para la masa adhesiva de la invención como componente B, comprenden ésteres de ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo constituidos por 4 a 14 átomos de C, preferiblemente 4 a 9 átomos de C. Ejemplos específicos, sin que con esta lista se pretenda limitar, son 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 como, por ejemplo, acrilato de 2-etilhexilo.

Adicionalmente se usan de forma opcional como monómeros para el componente B monómeros de vinilo de los siguientes grupos:

ésteres de vinilo, éteres de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos aromáticos y terociclos HeEP en posición α .

También aquí son de citar algunos ejemplos no exclusivamente: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo.

Como monómeros A1 se seleccionan preferiblemente monómeros que pueden configurar una estructura en dominios de 2 fases con los bloques de copolímero P(B). En el caso extremo, A1 y C1 son idénticos. Es requisito previo para ello la no miscibilidad de los bloques P(B) con los bloques P(A/C). En la estructura en dominio de 2 fases, se forman zonas en las que se mezclan entre sí los bloques P(A/C) de distinta cadena (y dado el caso también iguales). Estos denominados dominios se encuentran incorporados en una matriz de P(B). Como característica, una estructura en dominio de 2 fases posee dos temperaturas de transición vítrea.

Con la configuración de dos fases de distintas propiedades, se obtiene bloques duros P(A/C) junto con bloques blandos P(B).

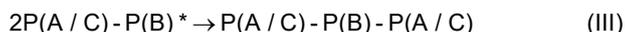
Ejemplos ventajosos de compuestos que se usan como monómeros A1 son compuestos aromáticos de vinilo, metacrilatos de metilo, metacrilatos de ciclohexilo, metacrilatos de isobornilo o ácido acrílico. Ejemplos especialmente preferidos para los monómeros A1 son metacrilato de metilo y estireno.

Una característica adicional preferida de estos copolímeros de bloques P(A/C)-P(B)-P(A/C) es que el peso molecular se encuentra entre 5.000 y 600.000 g/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 300.000 g/mol: La proporción de bloques de polímero P(A/C) se encuentra de forma ventajosa entre 10 y 60 por ciento en peso del copolímeros de bloques completo, más preferiblemente entre 15 y 40 por ciento en peso. La proporción en peso de monómeros C1 se encuentra en la relación respecto a los monómeros A1 de forma ventajosa entre 0,1 y 20, más preferiblemente entre 0,5 y 5.

Los copolímeros de bloques se producen mediante polimerización controlada mediante el proceso RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación rápida). Para la preparación, se puede usar, por ejemplo, un iniciador difuncional, que inicia en una etapa la polimerización de monómeros B1 y luego en una segunda etapa polimeriza (II) el componente A/C para la incorporación de bloques terminales, pudiendo aislarse opcionalmente los intermedios. I-R-I representa en la siguiente ecuación de reacción el iniciador difuncional con los grupos funcionales I.

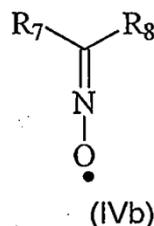
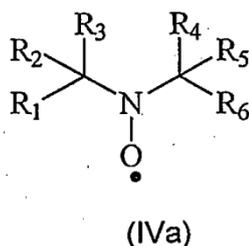


Adicionalmente se puede preparar (III) el copolímero de tres bloques mediante recombinación por radicales de macromonómeros P(A/C)-P(B)*.



Preferiblemente se pueden usar para la polimerización de copolímeros de bloques reguladores de nitróxido para el control con radicales. La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de uno o varios disolventes orgánicos y/o en presencia de agua o en masa. Se prefiere usar tan poco disolvente como sea posible. El tiempo de polimerización se encuentra -según conversión y temperatura- entre 6 y 48 h.

En la polimerización con disolventes, se usan como disolventes preferiblemente ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como acetato de etilo), hidrocarburos alifáticos (como n-hexano o n-heptano), cetonas (como acetona o metiletilcetona), éter de petróleo o mezclas de estos disolventes. Para la polimerización en medios acuosos o mezclas de disolventes orgánicos y acuosos, se añaden para la polimerización preferiblemente emulsionantes y estabilizantes. Como iniciadores de polimerización, se usan compuestos formadores de radicales habituales como, por ejemplo, peróxidos, compuestos azoicos y peroxosulfatos. También son adecuadas de forma destacada mezclas de iniciadores. Para la estabilización con radicales, se usan nitróxidos del tipo (IVa) o (IVb)



en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ significan independientemente uno de otro los siguientes compuestos o átomos:

- 5
- i) halogenuros como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo
- ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados y aromáticos,
- 10 iii) ésteres-COOR₉, alcóxidos-OR₁₀ y/o fosfonatos-PO(OR₁₁)₂, en donde R₉, R₁₀ o R₁₁ representan restos del grupo ii).

Los compuestos (IVa) o (IVb) pueden estar unidos a cadenas de polímero de cualquier tipo y por lo tanto, usarse para la formación de copolímeros de bloques como macrorradicales o macrorreguladores. Tales macromoléculas pueden generarse, por ejemplo, durante el proceso de polimerización.

Reguladores controlados para la polimerización más preferidos son compuestos del tipo:

- 20 • 2,2,5,5-Tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexitil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL
- 25 • 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloxipirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6,-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidinil-oxilo
- Nitróxido de N-terc-butil-1-fenil-2-metilpropilo
- 30 • Nitróxido de N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropilo
- Nitróxido de N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo
- 35 • Nitróxido de N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropilo
- Nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletilo
- Nitróxido de di-t-butilo
- 40 • Nitróxido de difenilo
- Nitróxido de T-butil-t-amilo

45 El proceso RAFT se describe de forma expresa en los documentos WO 98/01478 y WO 99/31144. Para la producción de copolímeros de bloques son adecuados de forma especialmente ventajosa tritiocarbonatos [Macromolecules 2000, 33, 243-245], que copolimerizan aleatoriamente en una primera etapa monómeros del tipo A1 y C1 y después se pueden aislar o usarse directamente para la polimerización subsiguiente de monómeros B1.

50 Para la producción de una masa adhesiva, se procesan los copolímeros de bloques descritos hasta ahora en solución o a partir de masas fundidas. Como disolventes, son adecuados uno o varios disolventes orgánicos. Para la producción de una cinta adhesiva debe modificarse el copolímeros de bloques con resinas. Como resinas se pueden usar, por ejemplo, resinas de terpeno, resinas de terpenfenol, resinas de hidrocarburos C₅ y C₉, resinas de pineno, resinas de indeno y resinas de colofonia solas y también en combinación entre sí. Principalmente se pueden usar todas las resinas solubles en el poliácrlato P(B) correspondiente, de forma particular se hace referencia a todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos a base de monómeros

55 puros, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas de hidrocarburos funcionales, así como resinas naturales.

La proporción en peso de las resinas en el copolímero de bloques es preferiblemente entre 0 y 50%, más preferiblemente entre 20 y 40%.

5 Adicionalmente se añaden en el transcurso del proceso de producción y/o procesamiento aditivos opcionales como agentes antienviejecimiento, agentes de composición, fotoprotectores, agentes protectores frente al ozono, ácidos grasos, plastificantes, agentes nucleantes, agentes de soplado, aceleradores y/o distintas cargas (por ejemplo, negro de carbón, TiO₂, esferas macizas o huecas de vidrio u otros materiales, agentes nucleantes).

10 En un perfeccionamiento ventajoso se incorporan en P(A/C) sustancias reticulantes solubles o bien compatibles con P(A/C). Como reticulantes son adecuados, por ejemplo, quelatos de metal, isocianatos multifuncionales, aminos multifuncionales o alcoholes multifuncionales. También se pueden añadir de forma ventajosa acrilatos multifuncionales como reticulantes.

15 En un perfeccionamiento ventajoso para la reticulación con radiación UV se añaden a los copolímeros de bloques fotoiniciadores UV. Fotoiniciadores de utilidad, que son muy buenos para el uso en el sentido de la invención, son éteres de benzoína como, por ejemplo, benzoinmetiléter y benzoinisopropiléter, acetofenonas sustituidas como, por ejemplo, 2,2-dietoxiacetofenona (que se puede adquirir como Irgacure 651 de la compañía Ciba Geigy), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, alfa-cetoles sustituidos como, por ejemplo, 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos como, por ejemplo, sulfonilcloruro de 2-naftilo, y oximas fotoactivas como, por ejemplo 1-fenil-1,2-propanodiona-2-(o-etoxicarbonil) oxima.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de cintas adhesivas se caracteriza porque la masa adhesiva se procesa a partir de la masa fundida, aplicándose de forma particular sobre un sustrato.

25 Como material de sustrato, por ejemplo, para cintas adhesivas, se pueden usar a este respecto los materiales comunes y habituales para el especialista en la técnica, como láminas (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), napas, espumas, tejidos, y láminas de tejido, así como papel separador (glaseado, HDPE, LDPE). Este listado no es definitivo.

30 La reticulación de masas adhesivas fundidas de acuerdo con la invención se realiza mediante irradiación UV de onda corta, en el intervalo de 200 - 400 nm con lámparas alta presión o de media presión de mercurio comerciales con un rendimiento, por ejemplo, de 80 a 200 W/cm o mediante reticulación térmica en un intervalo de temperatura entre 70-140 °C o mediante radiación ionizante como, por ejemplo, el endurecimiento con haz de electrones. Para la reticulación con radiación UV se puede proceder ajustando la potencia del equipo de radiación a la velocidad del tren o sombrear parcialmente el tren con paso lento para reducir su carga térmica. El tiempo de irradiación se rige por el diseño y potencia del equipo de irradiación respectivo.

35 La invención se refiere a una cinta adhesiva, en donde la masa adhesiva de acrilato se presenta como película de una o doble cara sobre un sustrato.

40 Las masas adhesivas de acuerdo con la invención se caracterizan por una estabilidad térmica elevada con buenas propiedades en lo referente a su resistencia al cizallamiento con calor.

45 La invención se debe aclarar más detalladamente a continuación con algunos ejemplos.

En función de las propiedades adhesivas deseadas de la masa fundida en caliente de acrilato se elige monómeros de acrílico y de vinilo. Los datos de cantidades, proporciones y proporciones en porcentaje se refieren a la cantidad total de monómeros.

50 EJEMPLOS

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

55 Se aplicaron los siguientes procedimientos de ensayo para evaluar las propiedades adhesivas de las masas adhesivas producidas. Para el ensayo se recubren láminas de tereftalato de polietilenglicol (ejemplos 1 a 6) o bien papeles separadores siliconados (ejemplos 7 a 12) con una capa másica de 50 g/m².

Resistencia al cizallamiento (ensayo A1, A2)

60 Se aplicó una tira de 13 mm de anchura de la cinta adhesiva 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 como sigue:

65 Ensayo A1: Se sujetó a temperatura ambiente un peso de 2 k de la cinta adhesiva y se midió el tiempo hasta la reducción del peso.

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

Los tiempos de exposición a cizallamiento se dan respectivamente en minutos y corresponde al valor medio de tres medidas.

Ensayo de fuerza adhesiva a 180° (ensayo B)

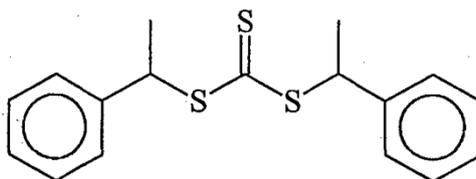
5 Se aplicó sobre placas de acero una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva de acrilato aplicada como capa sobre un poliéster. La tira adhesiva se aplicó dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. La cinta adhesiva se retiró a continuación inmediatamente con 300 mm/min y en ángulo de 180° del sustrato. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Todas las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente en condiciones climatizadas. Los resultados de medida se dan en N/cm y se promedian de tres medidas.

Preparación de muestras

15 Los acrilatos, metacrilatos y estireno usados se adquieren comercialmente. Se preparó acrilato de benzoína según el documento DE 27 43 979 A1. Se purificaron los monómeros antes del uso por destilación.

Preparación del tritiocarbonato:

20 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

25 Ejemplo 1
Se rellenaron en un matraz de 500 ml 400 ml de ácido acrílico, 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 mol) de acrilato de butilo y 0,06 g de azoisobutironitrilo (AIBN), se desgasificó el recipiente tres veces luego se llevó a cabo la polimerización con argón. Para el inicio se calentó hasta 65 °C y se polimerizó con agitación durante 24 h. Para el aislamiento se enfrió hasta temperatura ambiente y luego se analizó por GPC. ($M_n = 40200$, $M_{w/n} = 1,24$).

35 A continuación, se rellenó un reactor de polimerización convencional con 32 g de ácido poliacrílico funcionalizado con tritiocarbonato, 357 g de acrilato de n-butilo y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de 20 minutos de conducción de argón y desgasificación dos veces, se calentó el reactor con agitación hasta 65 °C y se mantuvo durante 24 h a esta temperatura.

Para el aislamiento se enfrió hasta temperatura ambiente y se analizó por GPC. ($M_n = 201000$, $M_{w/n} = 1,43$).

40 El copolímero de bloques se aplicó con 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y a continuación se secó a 120 °C durante 15 minutos. Para el análisis de las propiedades adhesivas se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

Ejemplo comparativo 2

45 Se rellenó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 40 g de ácido acrílico, 360 g de acrilato de 2-etilhexilo y 266 g de acetona/isopropanol (90:10). Después de que se condujese durante 45 minutos gas de nitrógeno con agitación por la solución de reacción, se calentó el reactor a 58 °C y se incorporaron 0,4 g de AIBN [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)]. A continuación, se calentó el baño de calentamiento exterior a 75 °C y se llevó a cabo la reacción a esta temperatura exterior constante. Después de 2 h, se realizó la siguiente adición de 0,4 g de AIBN [2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)]. Después de 4 y 8 h se diluyó respectivamente con 200 g de mezcla de acetona/isopropanol (90:10). Después de 36 h de tiempo de reacción, se interrumpió la polimerización y se enfrió el recipiente de reacción hasta temperatura ambiente. El copolímero de bloques se aplicó con 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y a continuación se secó a 120 °C durante 15 minutos. Para el análisis de las propiedades adhesivas, se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

Ejemplo 3

5 Se procedió de forma análoga al ejemplo 1. El polímero se mezcló en tolueno con 0,6% en peso de acetilacetato de aluminio (III) y se aplicó una capa másica de 50 g/m² sobre un sustrato de PET de 23 μm de espesor impregnado con sarano y se secó durante 15 minutos a 120 °C. Para el análisis de las propiedades adhesivas, se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

Ejemplo comparativo 4

10 Se procedió de forma análoga al ejemplo 2. El polímero se mezcló en tolueno con 0,6% en peso de acetilacetato de aluminio (III) y se aplicó una capa másica de 50 g/m² sobre un sustrato de PET de 23 μm de espesor impregnado con sarano y se secó durante 15 minutos a 120 °C. Para el análisis de las propiedades adhesivas, se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

15 Ejemplo 5

20 En un matraz de 500 ml, se rellenaron 396 g de estireno y 4 g de acrilato de benzoína y 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 mol), se desgasificó el recipiente tres veces y luego se llevó a cabo la polimerización en argón. Para el inicio, se calentó hasta 110 °C y se polimerizó con agitación durante 30 h. Para el aislamiento, se enfrió hasta temperatura ambiente, se disolvió el polímero en 1000 ml de diclorometano y luego se precipitó con fuerte agitación en 7,5 l de metanol. Se filtró el precipitado mediante una torta y luego se analizó por GPC ($M_n = 33200$, $M_{w/n} = 1,43$).

25 Se llenó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 32 g del polímero producido previamente, 357 g de acrilato de n-butilo y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de 20 minutos de conducción de argón y desgasificación dos veces, se calentó el reactor con agitación hasta 60° C y se mantuvo durante 24 h a esta temperatura.

30 Para el aislamiento se enfrió el copolímero de bloques hasta temperatura ambiente y se analizó por GPC ($M_n = 188000$, $M_{w/n} = 1,56$).

35 El copolímero de bloques se aplicó con 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y a continuación se secó a 120 °C durante 15 minutos y a continuación se irradió con 20 m/min con un equipo de irradiación de media presión de mercurio (200 W/cm) con 2 cruces con la lámpara. Para el análisis de las propiedades adhesivas, se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

Ejemplo 6

40 En un matraz de 500 ml se rellenaron 396 g de estireno y 4 g de benzofenona acrilada (Ebecryl 36™, Fa. UCB) y 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 mol), se desgasificó el recipiente tres veces y luego se llevó a cabo la polimerización en argón. Para el inicio, se calentó hasta 110 °C y se polimerizó con agitación durante 30 h. Para el aislamiento, se enfrió hasta temperatura ambiente, se disolvió el polímero en 1000 ml de diclorometano y luego se precipitó con fuerte agitación en 7,5 l de metanol. Se filtró el precipitado mediante una torta y luego se analizó por GPC ($M_n = 32700$, $M_{w/n} = 1,46$).

45 Se llenó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 32 g del polímero producido previamente, 450 g de acrilato de 2-etilhexilo y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de 20 minutos de conducción de argón y desgasificación dos veces se calentó el reactor con agitación hasta 60 °C y se mantuvo durante 24 h a esta temperatura.

50 Para el aislamiento se enfrió el copolímero de bloques hasta temperatura ambiente y se analizó por GPC ($M_n = 180000$, $M_{w/n} = 1,59$).

55 El copolímero de bloques se aplicó con 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y a continuación se secó a 120 °C durante 15 minutos y a continuación se irradió con 20 m/min con un equipo de irradiación de media presión de mercurio (200 W/cm) con 2 cruces con la lámpara. Para el análisis de las propiedades adhesivas, se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

Ejemplo comparativo 760 Poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (A):

65 En un matraz de 500 ml se rellenaron 400 ml de estireno y 3,47 g del tritiocarbonato (V) (0,01172 mol), se desgasificó el recipiente tres veces y luego se llevó a cabo la polimerización en argón. Para el inicio, se calentó hasta 110 °C y se polimerizó con agitación durante 30 h. Para el aislamiento, se enfrió hasta temperatura ambiente, se disolvió el polímero en 1000 ml de diclorometano y luego se precipitó con fuerte agitación en 7,5 l de metanol. Se filtró el precipitado mediante una torta y luego se analizó por GPC. ($M_n = 34200$, $M_{w/n} = 1,17$).

Se rellenó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 32 g del poliestireno funcionalizado con tritocarbonato (A), 357 g de acrilato de n-butilo y 0,12 g de azoisobutironitrilo (AIBN). Después de 20 minutos de conducción de argón y desgasificación dos veces, se calentó el reactor con agitación hasta 60 °C y se mantuvo durante 24 h a esta temperatura.

5 Para el aislamiento se enfrió el copolímero de bloques PS-PBuA-PS hasta temperatura ambiente y se analizó por GPC ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1,39$).

10 El copolímero de bloques se aplicó con 50 g/m² sobre un papel separador siliconado y a continuación se secó a 120 °C durante 15 minutos. Para el análisis de las propiedades adhesivas se llevaron a cabo los procedimientos de ensayo A y B.

RESULTADOS

15 Ejemplos 1 a 4:

En la siguiente tabla, se enumeran las propiedades adhesivas de estas masas.

Tabla 1			
Ejemplo	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A2	Acero KK [N/cm] /B
1	1823	597	5,0
2	2	8	5,8
3	+10000	+10000	3,6
4	+5436	4884	3,8
Capa másica: 50g/m ² SSZ: Tiempo de aplicación de cizallamiento [min] RT: Temperatura ambiente KK: Fuerza adhesiva sobre acero			

20 Los ejemplos de la tabla 1 confirman que con la estructura de bloques aumenta la cohesión de las masas adhesivas también sin reticulación física adicional. El ejemplo 1 y el ejemplo 2 confirman esto. El ejemplo de referencia 2 se produjo de forma convencional mediante una copolimerización aleatoria de acrilato de butilo y ácido acrílico. Con la alta proporción de isopropanol en el disolvente se redujo el peso molecular, de modo que la media de peso del ejemplo 1 y 2 eran aproximadamente comparables. Con la formación de dominios del ácido poliacrílico en el ejemplo 1 aumenta ya claramente la cohesión de la masa adhesiva. Debido a la reticulación fallida, el ejemplo 2 apenas presenta cohesión. En los ejemplos 3 y 4 se reticularon térmicamente los ejemplos 1 y 2 con un quelato de aluminio, manteniéndose la concentración de reticulación constante. Mediante la reticulación adicional de dominios rígidos con enlaces químicos aumenta de forma particular la resistencia al cizallamiento con calor de la masa adhesiva (véase ejemplo 3). Con la reticulación adicional con quelato de aluminio aumenta también la cohesión del ejemplo 2, pero sin alcanzarse el nivel de resistencia al cizallamiento del copolímero de bloques. Las fuerzas adhesivas sobre acero se correlacionan respectivamente con la dureza de las masas adhesivas individuales.

Ejemplos 5 - 7:

35 En la siguiente tabla 2 se enumeran las propiedades adhesivas de estos ejemplos.

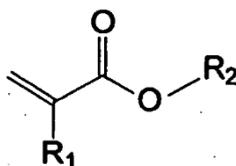
Tabla 2			
Ejemplo	SSZ RT /A1	SSZ 70 °C /A2	Acero KK [N/cm] /B
5	+10000	+10000	2,7
6	+10000	+10000	2,8
7	807	164	2,6
Capa másica: 50g/m ² SSZ: Tiempo de aplicación de cizallamiento [min] RT: Temperatura ambiente KK: Fuerza adhesiva sobre acero			

40 Los ejemplos 5 - 7 demuestran que también con fotoiniciadores UV se pueden estabilizar los bloques terminales rígidos. Esto es igualmente válido para la resistencia al cizallamiento con calor de las masas adhesivas. El ejemplo referencia 7 posee a 70 °C una cohesión muy baja. Si por el contrario se implementan fotoiniciadores UV en los

bloques terminales rígidos y se reticulan estos con radiación UV, entonces aumenta la resistencia interna de estos dominios rígidos claramente y aumenta por lo tanto, la resistencia al cizallamiento - de forma particular la resistencia al cizallamiento con calor - de las masas adhesivas, como se desprende de los ejemplos 5 y 6.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una cinta adhesiva con una masa adhesiva a base de copolímeros de bloques del tipo general P(A/C)-P(B)-P(A/C), en el que cada copolímero de bloques se compone de un bloque de copolímero medio P(B) y dos bloques de polímero terminales (P(A/C), en donde
- P(B) representa un bloque de (co)polímero que se obtiene a partir de un componente B, que se compone de al menos un monómero B1, no superando la temperatura de transición vítrea del bloque de (co)polímero P(B) 0 °C,
 - P(A/C) representa un bloque de copolímero, que se obtiene a partir de un componente A/C, que se compone de al menos dos monómeros A1 y C1, en donde el bloque de copolímero P(A/C) posee una temperatura de transición vítrea de 20 °C a 175 °C, y en donde el al menos un monómero C1 contiene al menos un grupo funcional que puede reticularse,
 - el bloque de (co)polímero P(B) es insoluble en el bloque de copolímero (P(A/C), los bloques de (co)polímero P(A/C) y P(B) no son miscibles, caracterizado porque
 - se producen los copolímeros de bloques mediante polimerización por el mecanismo de «transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible» (RAFT), así mismo se mezclan
 - las resinas de copolímeros de bloques, que son solubles en poliácridatos.
 - se aplica la masa adhesiva a un sustrato.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como resinas se usan resinas de terpeno, resinas de terpenfenol, resinas de hidrocarburos C₅ y C₉, resinas de pineno, resinas de indeno y/o resinas de colofonia.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las resinas están presentes en una proporción en peso de hasta 50% en peso, preferiblemente entre 20 y 40% en peso, referido a los copolímeros de bloques.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo que puede reticularse del al menos un monómero C1 es un grupo insaturado, que puede reticularse químicamente por radiación, de forma particular con una reticulación que es provocada por irradiación UV o por irradiación con haz de electrones.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grupo funcional que puede reticularse del al menos un monómero C1 presente un resto alquilo insaturado, que presenta al menos un enlace doble C-C.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo funcional que puede reticularse del al menos un monómero C1 es un grupo tal que mediante la influencia de energía térmica puede alcanzar una reacción de reticulación.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grupo funcional que puede reticularse del al menos un monómero C1 es un grupo hidroxí, un grupo carboxi, un grupo epoxi, un grupo amida de ácido, un grupo isocianato o un grupo amino.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para el componente A/C, como el monómero C1, se usa al menos un compuesto que aumenta la temperatura de transición vítrea del bloque de copolímero P(A/C) hasta T_G > 20 °C.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para el componente B se usa al menos un monómero B1 que corresponde a la siguiente fórmula general, seleccionándose R₁ = H o CH₃ y R₂ del grupo de grupos alquilo ramificados o no ramificados, saturados, con 4 a 14 átomos de carbono.



10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, para el componente A/C, se seleccionan preferiblemente monómeros A1 y C1, de modo que los bloques de copolímero

P(A/C) resultantes pueden configurar una estructura en dominio de dos fases con los bloques de copolímero P(B).

- 5 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por un peso molecular medio de 5.000 y 600.000 g/mol, de forma particular entre 10.000 y 300.000 g/mol.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la proporción de bloques de copolímero P(A/C) se encuentra entre 10 y 60% en peso, de forma particular entre 15 y 40% en peso del copolímero de bloques completo.
- 10 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 10, caracterizado porque la proporción en peso del monómero C1 se encuentra en relación al monómero A1 entre 0,1 y 20, de forma particular entre 0,5 y 10.
- 15 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se añade hasta el 50% en peso, de forma particular de 20 a 40% en peso de resina, y/o aditivos, de forma particular, reticulantes, agentes antienviejimiento, agentes fotoprotectores, protectores frente a ozono, ácidos grasos, plastificantes, agentes nucleantes, agentes de soplado, aceleradores y/o cargas.
- 15 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa adhesiva se reticula con radiación ultravioleta o iónica.