

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 222**

51 Int. Cl.:

**C07C 68/02** (2006.01)  
**C07C 69/96** (2006.01)  
**C08F 212/08** (2006.01)  
**C08F 212/12** (2006.01)  
**C08F 220/06** (2006.01)  
**C08F 220/18** (2006.01)  
**C09D 133/08** (2006.01)  
**C09J 133/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2010 PCT/EP2010/054202**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO2010112505**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10711415 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2414316**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de soluciones de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación**

30 Prioridad:

**02.04.2009 EP 09157168**

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

**15.06.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**WEISKOPF, VERENA;  
 WINDLIN, FRANZ NIKLAUS;  
 WINSEL, HARALD;  
 RUCKPAUL, MARKUS;  
 WULFF, DIRK;  
 DÜSTERWALD, UWE y  
 LICHT, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 617 222 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**

Procedimiento para la preparación de soluciones de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de soluciones de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación, en el cual un primer compuesto de partida que presenta un grupo de haluro ácido y un segundo compuesto de partida que presenta un grupo hidroxilo de alcohol son esterificados entre sí en un solvente o en una mezcla de solventes compuesta por cetonas con un punto bajo de ebullición.

10 Poliacrilatos reticulables mediante UV y su uso para adhesivos fundidos se describen en el documento EP 377199 A, EP 655465 A y en el documento EP 1213306 A. Los poliacrilatos reticulables mediante UV contienen un fotoiniciador incorporado a la cadena del polímero mediante copolimerización por radicales libres. En el documento EP 377191 A se describen monómeros de fotoiniciador copolimerizables adecuados. Como conector entre la parte fotoreactiva de la moléculas y la parte polimerizable de la molécula los monómeros del fotoiniciador contienen un grupo éster, principalmente un grupo éster carbonato. Para la preparación se esterifica un haluro ácido adecuado con un compuesto de hidroxilo adecuado. La esterificación se efectúa en presencia de una amina empleada preferiblemente en exceso para atrapar el ácido que se forma con la formación de una sal de haluro de hidrógeno de amonio. La amina y la sal de amonio tienen que separarse de manera confiable puesto que estos no son deseados en la subsiguiente copolimerización y en los usos del copolímero. De esta manera, cantidades residuales incluso muy pequeñas de las aminas conducen al amarillamiento, lo cual afecta de manera adversa la posibilidad de uso, en particular, como un adhesivo para películas transparentes. Las sales de amonio pueden retirarse de la manera más sencilla lavándose con agua. Un requisito previo es que resulte una buena separación de fases entre el agua y el solvente orgánico usado en la reacción de esterificación. Como solventes son bien adecuados en los hidrocarburos aromáticos como, por ejemplo, tolueno o xilenos, porque forman una buena separación de fases con el agua. Además, los hidrocarburos aromáticos en exceso pueden reciclarse de manera sencilla y volverse a usar para síntesis subsiguientes ya que los solventes reciclados son anhidros y no hay que temer una hidrólisis de los cloruros ácidos. Otra ventaja de hidrocarburos con alto punto de ebullición como, por ejemplo, xileno, reside en que aminas con bajo punto de ebullición, en exceso como, por ejemplo, trietilamina, pueden separarse mediante destilación de manera sencilla.

30 Los hidrocarburos aromáticos que son muy adecuados per se como solventes en la preparación de los monómeros de fotoiniciador tienen, no obstante, la desventaja de que permanecen en los copolímeros preparados después, y en los productos finales preparados a partir de los mismos, por ejemplo en los pegamentos de fusión y ascienden en medida no despreciable hasta el nivel del contenido total de fracciones no volátiles residuales (contenido de VOC). Pero para muchas aplicaciones cercanas al usuario final se desea un contenido de VOC tan bajo como sea posible. De esta manera, por ejemplo, en aplicaciones como una cinta adhesiva en el interior de automóviles, por ejemplo cintas para envolver mazos de cables (cintas para envolver cables) o como cintas adhesivas por ambos lados para fijar partes de la tapicería, un contenido de VOC demasiado alto en el adhesivo puede conducir al llamado empañamiento, a la formación de un depósito no deseado sobre láminas de vidrio. Para algunas aplicaciones, por ejemplo en apósitos que tienen contacto directo con la piel, se desea además una ausencia total de hidrocarburos aromáticos.

40 Incluso en muchas aplicaciones de composiciones para recubrimiento que pueden curar mediante radiación, por ejemplo en el caso de curado de recubrimientos con lacas y resina sobre papel, metal o plástico o en el caso de secado de tintas de impresión y tintes, un contenido muy bajo de fracciones volátiles es de gran importancia. Las fracciones de este tipo pueden influir en la dureza final alcanzable de la capa o puede preparar modificaciones no deseadas en el color, por ejemplo amarilleamiento. La difusión o migración desde el recubrimiento a los materiales circundantes también puede crear problemas. Principalmente si los recubrimientos o los materiales que circundan estos recubrimientos entran en contacto con alimentos, se desea un contenido tan bajo como sea posible, o la ausencia de componentes preocupantes para la salud, por ejemplo hidrocarburos aromáticos.

50 En el documento JP 4038600 B2 se describe, entre otras cosas, la formación de un compuesto mediante reacción de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-2-hidroxil-2-metil-propan-1-ona con cloroformiato de metacrilatoiloxi-tetraetilenglicol en metiletilcetona (véase Ejemplo 1).

55 Por lo tanto, el objetivo consiste en proporcionar un procedimiento alternativo para la preparación de monómeros de fotoiniciador, polimerizables por radicales libres, que contienen grupos éster, en el cual, en cuanto sea posible, por una parte, pueda prescindirse del uso de hidrocarburos aromáticos como solventes y, por otra parte, sea posible la separación de aminas y sales de amonio de manera similarmente confiable como al usar hidrocarburos aromáticos y que los productos finales preparados de manera directa o indirecta con los monómeros de fotoiniciador presenten un contenido de VOC extremadamente bajo.

De manera sorprendente se ha encontrado ahora que el objeto puede lograrse usando como solventes cetonas con un punto de ebullición por debajo de 150°C a presión atmosférica (1 bar). Esto es sorprendente en la medida que

5 estas cetonas, sin el conocimiento de la invención, debido a sus propiedades parecían más bien inadecuadas para el propósito proyectado. Las cetonas miscibles parcialmente con agua, frecuentemente forman con agua una separación de fases peor que los hidrocarburos; por eso parece cuestionable una buena separación de la fase orgánica y de la fase acuosa. Las sales orgánicas de amonio son parcialmente solubles en cetonas, y por eso la separación de la fase orgánica parece problemática. Las cetonas son miscibles con agua al menos parcialmente. De esta manera, hasta el 12,5 % en peso de agua se disuelve en metiletilcetona, por ejemplo. Esto hace parecer difícil una reutilización de solvente consumido, puesto que el contenido de agua puede causar la hidrólisis de los cloruros ácidos. Además, los residuos de aminas excesivas no pueden retirarse de los solventes mediante destilación si el punto de ebullición del solvente (por ejemplo 80°C para metiletilcetona) es más bajo que aquel de la amina que van a separarse (por ejemplo 89°C para trietilamina). Las dificultades que hacen aparecer a las cetonas como inadecuadas pudieron, no obstante, superarse.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de soluciones de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación, en el cual

- a) un primer compuesto de partida que presenta un grupo de haluro ácido, y  
 15 b) un segundo compuesto de partida que presenta un grupo hidroxilo de alcohol,

se esterifican entre sí en un solvente o en una mezcla de solventes; y

el solvente son una o varias cetonas con un punto de ebullición por debajo de 150 °C a presión atmosférica (1 bar) o la mezcla de solventes está compuesta por estas acetonas en al menos 50 % en peso respecto de la mezcla de solventes; y

- 20 uno de los dos compuestos de partida presenta al menos un grupo sensible a la radiación y el otro de los dos compuestos de partida presenta al menos un grupo etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres,

en el cual el compuesto orgánico polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación es un fotoiniciador polimerizable el cual puede incorporarse a la cadena del polímero de los copolímeros mediante copolimerización por radicales libres,

- 25 en el cual la esterificación se efectúa en presencia de al menos una amina orgánica terciaria, y

en el cual después de la reacción se adiciona agua en una cantidad tal que se forma una solución saturada del haluro de amonio orgánico en agua y esta solución acuosa saturada se separa de la fase orgánica, en cuyo caso la cantidad de agua se calcula de tal manera que la cantidad necesaria para formar una solución saturada no sobrepase más del 10 % de la cantidad teóricamente necesaria.

- 30 En lo sucesivo, la denominación (met) acrilato y denominaciones similares se usan ocasionalmente como notación abreviada para "acrilato o metacrilato". Los compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación en lo sucesivo se denominan abreviadamente fotoiniciador polimerizable. El fotoiniciador polimerizable puede incorporarse a la cadena polimérica del copolímero mediante copolimerización por radicales libres. Los fotoiniciadores polimerizables tienen preferiblemente la siguiente estructura teórica:

- 35 A-X-B

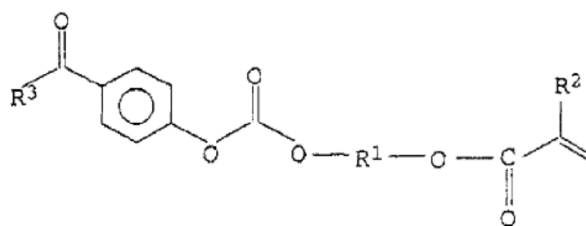
en la cual A es un residuo orgánico monovalente el cual, como grupo sensible a la radiación, presenta un grupo de fenona,

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

- 40 B es un residuo orgánico monovalente que contiene un grupo etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres. Los residuos A preferidos son residuos que contienen al menos un elemento estructural que se deriva de fenonas, principalmente de acetofenonas o benzofenonas. Residuos B preferidos contienen al menos un, preferiblemente exactamente uno, grupo acrílico o metacrílico.

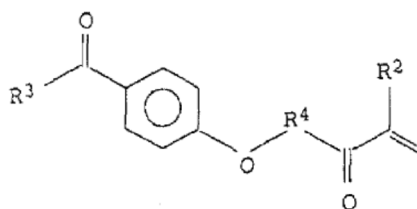
- 45 El grupo etilénicamente insaturado puede enlazarse directamente al grupo X. Igualmente, el grupo sensible a la radiación puede enlazarse directamente al grupo X. Pero entre el grupo etilénicamente insaturado y el grupo X, o entre el grupo sensible a la radiación y el grupo X, también puede encontrarse en cada caso un grupo espaciador. El grupo espaciador puede presentar un peso molecular de hasta 500, principalmente hasta 300 o 200 g/mol.

Fotoiniciadores adecuados, por ejemplo, compuestos con unidades estructurales de acetofenona o benzofenona, se describen a manera de ejemplo en los documentos EP 377191 A o EP 1213306 A. un grupo X preferido es el grupo carbonato  $-O-(C=O)-O-$ . Los fotoiniciadores polimerizables preferidos son compuestos de la fórmula:



5 en la cual R1 representa un residuo 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 un grupo alquilo de C1-C4. R1 representa de manera particularmente preferida un grupo alquileo, principalmente un grupo alquileo de C2-C8. R3 representa de modo particularmente preferido un grupo metilo o un grupo fenilo, de modo muy particularmente preferido un grupo fenilo.

Otros derivados de acetofenona y benzofenona, que son adecuados como fotoiniciadores polimerizables son, por ejemplo, aquellos de la fórmula



10 en la cual R2 y R3 pueden tener el significado anterior y R4 representa un enlace sencillo o representa (-CH2-CH2-O)n, en la cual n representa un número entero de 1 a 12.

15 El primer compuesto de partida para la preparación de un fotoiniciador polimerizable presenta un grupo de haluro ácido. Preferiblemente es un grupo de cloruro ácido, particularmente preferible un grupo de cloro-formiato Cl-C(=O)-O-. El segundo compuesto de partida presenta un grupo hidroxilo de alcohol. Este puede ser un grupo hidroxilo alifático o aromático, principalmente fenólico. Los fotoiniciadores copolimerizables son preferiblemente carbonatos. Estos pueden prepararse mediante reacción de cloruros de carbonato con alcoholes. En una forma preferida de realización, el primer compuesto de partida presenta un grupo de cloroformiato y un grupo acrilato o metacrilato, y el segundo compuesto de partida presenta un grupo hidroxilo de alcohol y un grupo fenona. La preparación de los compuestos de partida es posible de acuerdo con procedimientos conocidos. A manera de ejemplo, una compilación se encuentra en el documento EP 377 191 A.

25 De acuerdo con la invención, la preparación del fotoiniciador polimerizable se efectúa mediante esterificación en un solvente o en una mezcla de solventes. El solvente o la mezcla de solventes son una o varias cetonas con un punto de ebullición por debajo de 150 °C, preferiblemente por debajo de 130°C a presión atmosférica (1 bar) o la mezcla de solventes está compuesta por estas acetonas en al menos 50 % en peso respecto de la cantidad de solventes. El intervalo de puntos de ebullición se encuentra preferiblemente entre 50 y por debajo de 150 °C, principalmente 60 a 120 °C. Se prefieren dialquilcetonas con un punto de ebullición en el intervalo de 50 a por debajo de 130 °C. El contenido de fotoiniciador polimerizable en las soluciones preparadas de acuerdo con la invención es preferiblemente de 5 a 85 % en peso, de preferencia 20 a 60 % en peso. Cetonas adecuadas tienen en general peso molecular por debajo de 150g/mol. Por ejemplo pueden mencionarse acetona, metiletilcetona (MEK, 2-butanona) o metilisobutilcetona (MIBK). Particularmente se prefieren MEK y MIBK. Las cetonas o mezclas de estas acetonas se prefieren particularmente como único solvente. Pero también pueden presentarse en mezcla con otros solventes. En el caso de una mezcla de solventes de este tipo, la fracción de las cetonas es de al menos 50 % en peso respecto de la cantidad total de solventes, preferiblemente es de al menos 80 % en peso, de manera particularmente preferida de al menos 95 % en peso. De manera muy particularmente preferida, el solvente es sólo y exclusivamente metiletilcetona o metilisobutilcetona.

35 De manera sorprendente se ha encontrado que a pesar de la sensibilidad a la hidrólisis del haluro ácido, no tiene que operarse obligatoriamente excluyendo de manera completa la humedad. Esto hace posible el empleo principalmente de solventes o mezclas de solventes que no son completamente anhidros. De esta manera es posible que al menos una parte de las cetonas empleadas como solvente sean cetonas recicladas que contienen agua, las cuales hayan sido recuperadas de un procedimiento precedente de preparación, por ejemplo mediante destilación azeotrópica. De esta manera, a manera de ejemplo la metiletilcetona puede contener agua hasta un límite de saturación (aproximadamente 12,5 % en peso), por ejemplo al menos 1 o al menos 5 % en peso de agua.

Los compuestos de partida se emplean preferiblemente en proporción equimolar, pero opcionalmente puede emplearse un exceso de hasta 10 a 30 % molar de uno de los compuestos de partida. La esterificación de compuestos de partida se efectúa preferiblemente en presencia de una amina básica, terciaria, no nucleofílica. Por lo regular, se carga inicialmente una solución o una suspensión del compuesto de hidroxilo en el solvente en presencia de una amina básica, no nucleofílica y se adiciona el haluro ácido. Las aminas son, por ejemplo, trietilamina, 4-dimetilaminopiridina, imidazol, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, polivinilpiridina, N,N'-dimetilpropilenurea o N,N'-dimetiletilenurea. Particularmente se prefieren aminas orgánicas terciarias de la fórmula  $NR_3$ , en la cual R es un grupo alquilo con 1 a 10, preferiblemente 2 a 4 átomos de C.

La cantidad de amina empleada es preferiblemente, de manera esencial, estequiométrica; es decir que la cantidad de amina es estimular a la cantidad de haluro ácido, pero opcionalmente también puede emplearse un exceso de hasta 5 o hasta 10 % molar de amina. El compuesto de haluro ácido se adiciona agitando, gota a gota (opcionalmente disuelto en el solvente del medio de reacción). La reacción de esterificación se efectúa preferiblemente a temperaturas de 0 a 100 °C, preferiblemente a 10 a 50°C. Después de un tiempo de agitación posterior de 1 a 48 horas, preferiblemente 1 a 20 horas, a por ejemplo 10 a 50 °C, por medio de separación de fases se separan las sales de amonio formadas y la amina opcionalmente excesiva después de adicionar agua o ácido clorhídrico diluido opcionalmente. La amina excesiva puede retirarse además por medio de destilación.

Con el fin de impedir una polimerización prematura de los reactantes polimerizables por radicales libres y los productos, a la mezcla de reacción se adiciona preferiblemente un estabilizante habitual. Ejemplos de tal estabilizante son hidroquinona, éter mono metílico de hidroquinona, 2,6-di-ter.-butil-4-metilfenol, para-nitrosfenol, 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPO) y/o fenotiazina. Además, ha demostrado ser extremadamente ventajoso durante la acilación pasar oxígeno o aire con un contenido de oxígeno de 1 - 20 % a través de la mezcla de reacción.

De modo sorprendente se ha mostrado que a pesar de la mala separación de fases de solvente puro de cetona y agua, de la miscibilidad mutua parcial de cetona y agua y a pesar de la solubilidad parcial de compuestos orgánicos de amonio en cetonas, los compuestos orgánicos de amonio que se forman durante la reacción de esterificación pueden separarse bastante bien de la solución del fotoiniciador en cetona. Ha demostrado ser particularmente conveniente realizar la separación del haluro de amonio orgánico que se forma durante la reacción de manera adicionando agua después de la reacción en una cantidad tal que se forme una solución esencialmente saturada del haluro de amonio orgánico en agua y la solución acuosa saturada se separe de la fase orgánica. La cantidad de agua se calcula de tal manera que para la formación de una solución saturada, por una parte la cantidad necesaria no sea excesiva, o no sea excesiva esencialmente, es decir que no se exceda en más de 10 % en peso, preferiblemente no en más de 5 % en peso de la cantidad teóricamente necesaria. Por otra parte, la cantidad de agua debe ser suficiente para que los haluros de amonio se disuelvan completamente o casi completamente, es decir en al menos 90 % en peso, preferiblemente en al menos 95 % en peso. La solución acuosa saturada de sal de amonio forma en este caso una buena separación de fases con la fase orgánica y puede separarse bien.

Las fracciones pequeñas, que permanecen disueltas en la fase orgánica, de los haluros de amonio, pueden separarse mediante precipitación a temperaturas bajas. Para este propósito se disminuye la temperatura de la fase orgánica mucho más abajo de la temperatura ambiente, hasta que los haluros de amonio se cristalicen de la fase orgánica. Preferiblemente, se enfría a 0°C o más abajo, de modo particularmente preferido a -5°C o más bajo o a -10°C, o más abajo. Las sales precipitadas pueden retirarse mediante filtración.

Preferiblemente se emplean aminas solamente en cantidades estequiométricas. No obstante, si después de la reacción están presentes aminas en cantidades residuales excesivas, éstas pueden convertirse en sales de amonio mediante neutralización con ácido y prepararse tal como se indicó antes, y/o las aminas residuales pueden retirarse mediante destilación en forma de un azeotropo, por ejemplo. Principalmente mediante la combinación de las diferentes medidas como (i) impedir en la mayor medida posible el exceso de aminas usando cantidades estequiométricas, (ii) convertir en sales de amonio, y su separación, así como (iii) purificación por destilación, es posible retirar las aminas a un punto en el cual pueda evitarse el amarillamiento en los productos finales, para cuya preparación se emplea el fotoiniciador copolimerizable, y que es causado por vestigios de aminas.

Las soluciones antes descritas de los fotoiniciadores copolimerizables pueden usarse para la preparación de materiales curables por radiación, principalmente a base de co-polímeros copolimerizados por radicales libres, que pueden reticularse por radiación. Los usos son, por ejemplo, la preparación de adhesivos de fusión que pueden curarse por radiación, dispersiones poliméricas acuosas que pueden curarse por radiación, materiales de revestimiento que pueden curarse por radiación, lacas que pueden curarse por radiación, tintas de impresión que pueden curarse por radiación, tintes que pueden curarse por radiación, materiales serigráficos que pueden curarse por radiación y recubrimientos superficiales que pueden curarse por radiación para empaques de alimentos.

Particularmente se prefiere el uso para la preparación de adhesivos por fusión sensibles a la presión o de dispersiones poliméricas acuosas, por ejemplo para la preparación de adhesivos que pueden curarse por UV o para la preparación de agentes de revestimiento que pueden curarse por UV. Los copolímeros son preferiblemente

5 copolímeros de poliacrilato. Estos son preferiblemente un polímero que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de monómeros acrílicos, por los cuales se entienden también monómeros metacrílico, y de otros monómeros copolimerizables. El copolímero poliacrilato está compuesto preferiblemente en al menos 40 % en peso, particularmente preferible en al menos 60 % en peso, muy particularmente preferible en al menos 80 % en peso de (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>. Pueden mencionarse principalmente (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo. Es un copolímero de poliacrilato que puede reticularse con luz-UV. El fotoiniciador está enlazado con el poliacrilato. Irradiando con luz rica en energía, principalmente luz UV, el fotoiniciador produce una reticulación del polímero preferiblemente mediante una reacción química de injerto del fotoiniciador con una cadena polimérica espacialmente adyacente. La reticulación puede efectuarse principalmente por inserción de un grupo carbonilo del fotoiniciador a un enlace adyacente CH con la formación de una agrupación -C-C-O-H. El copolímero de poliacrilato contiene preferiblemente 0,0001 a 1 mol, particularmente preferible 0,0002 a 0,1, muy particularmente preferible 0,0003 a 0,01 mol del fotoiniciador o del grupo de moléculas enlazado al polímero con efecto de fotoiniciador, por 100 g de copolímero de poliacrilato.

15 Otros monómeros distintos de los acrilatos, a partir de los cuales puede estructurarse adicionalmente el copolímero de poliacrilato, son por ejemplo ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres de vinilo de alcoholes que contienen 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles o mezclas de estos monómeros. Como compuestos aromáticos de vinilo se toman en consideración, por ejemplo, viniltolueno α- y p-metilestireno, alfa-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferiblemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los haluros de vinilo son compuestos etilénicamente insaturados, sustituidos con cloro, flúor o bromo, preferiblemente cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Como ésteres de vinilo pueden mencionarse, por ejemplo, éter metílico de vinilo o éter isobutílico de vinilo. Se prefieren éteres vinílicos de alcoholes que contienen 1 a 4 átomos de C. como hidrocarburos con 2 a 8 átomos de C y dos enlaces dobles olefínicos pueden mencionarse butadieno, isopreno y cloropreno. Como otros monómeros también se toman en consideración monómeros con grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren grupos de ácido carboxílico. Pueden mencionarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Otros monómeros también son, por ejemplo, monómeros que contienen grupos de (met)acrilamida y de hidroxilo, principalmente (met) acrilatos de hidroxil alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Además, pueden mencionarse mono(met)acrilato de feniloxietilglicol, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, amino-(met) acrilatos como (met) acrilato de 2-aminoetilo. Monómeros que, aparte del enlace doble, tienen además otros grupos funcionales, por ejemplo isocianato, amino, hidroxilo, amida o glicidilo, pueden mejorar la adherencia sobre sustratos, por ejemplo.

35 El copolímero de poliacrilato tiene preferiblemente un valor de K de 30 a 80, de modo particularmente preferido 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/o la viscosidad del polímero. La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del copolímero de poliacrilato es preferiblemente de -60 a +10 °C, de modo particularmente preferido de -55 a 0 °C, de modo muy particularmente preferido de -55 a -10 °C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse de acuerdo con procedimientos habituales como el análisis térmico diferencial o calorimetría de barrido diferencial (véase, por ejemplo, ASTM 3418/82, la llamada "temperatura de punto medio").

45 Los copolímeros de poliacrilato pueden prepararse mediante copolimerización de los componentes monoméricos usando los iniciadores habituales de polimerización así como opcionalmente reguladores, en cuyo caso se polimeriza a las temperaturas habituales en sustancia, en emulsión, por ejemplo en agua o hidrocarburos líquidos, o en solución. Preferiblemente, los copolímeros de poliacrilato se preparan mediante polimerización en emulsión en agua o mediante polimerización de los monómeros en solventes orgánicos, principalmente en solventes orgánicos con un intervalo de puntos de ebullición desde 50 a 150 °C, preferiblemente desde 60 a 120 °C usando las cantidades habituales de iniciadores de polimerización que se encuentran en términos generales en 0,01 a 10, principalmente en 0,1 a 4 % en peso, respecto del peso total de los monómeros.

50 Los copolímeros pueden prepararse a temperaturas de 20 a 150 °C, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 70 a 120 °C y presiones de 0,1 a 100 bar (absoluta), preferiblemente a 0,3 a 10 bar, en presencia de 0,01 a 10 % en peso de peróxidos o iniciadores azoicos en calidad de iniciadores de polimerización, respecto de los monómeros y en presencia de 0 a 200 % en peso de solventes inertes, preferiblemente 5 a 25 % en peso, respecto de los monómeros, es decir mediante polimerización en solución o en sustancia. La reacción se efectúa preferiblemente a un vacío creciente, por ejemplo disminuyendo la presión desde presión atmosférica (1 bar) a 500 mbar (absoluta). Los solventes son, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de etilo, nitrilos como acetonitrilo y benzonitrilo o mezclas de los solventes mencionados.

60 En una forma preferida de realización, en calidad de solventes para la polimerización se usa el mismo solvente que para la preparación según la invención del fotoiniciador copolimerizable, es decir una o varias cetonas con un punto de ebullición de por debajo de 150°C a presión atmosférica (1 bar).

Como iniciadores de polimerización pueden tomarse en consideración, a manera de ejemplo, compuestos azoicos, peróxidos de cetona y peróxidos de alquilo, por ejemplo peróxidos de acilo tal como peróxidos de benzoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de isononanoilo, ésteres alquílicos como per-pivalato de ter-butilo, per-2-etilhexanoato de ter-butilo, per-maleinato de ter-butilo, per-isononanoato de ter-butilo, per-benzoato de ter-butilo, per-2-etilhexanoato de ter-amilo, peróxidos de dialirilo como peróxidos de dicumilo, peróxido de ter-butilcumilo, peróxido de di-ter-butilo y peroxodicarbonatos. Además, en calidad de iniciadores se usan iniciadores azoicos como, por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(metilisobutirato) o 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo).

Para la realización de la polimerización, a la mezcla de reacción también pueden adicionarse compuestos que disminuyen el grado de polimerización, los llamados reguladores de polimerización, por ejemplo en cantidades de 0,1 a 0,8 partes en peso, respecto de 100 partes en peso de los monómeros que van a polimerizarse. Por ejemplo, son adecuados compuestos con un grupo tiol, por ejemplo mercaptanos tales como mercaptoetanol, ter-butilmercaptano, ácido mercaptosuccínico, éster etil-acrílico de ácido tioglicólico, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o dodecilmercaptano. En una forma de realización no se emplean reguladores de peso molecular.

La solución del fotoiniciador copolimerizable también puede emplearse en un procedimiento para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas, en el cual

(i) se proporciona una solución como la descrita antes de un fotoiniciador copolimerizable y

(ii) el compuesto orgánico, polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación, contenido en la solución se copolimeriza mediante radicales libres con monómeros distintos del primero, polimerizables por radicales libres, con la formación de copolímeros que pueden reticularse con radiación, por medio de polimerización en emulsión o en suspensión, en presencia de una fase acuosa.

La preparación de los polímeros se efectúa preferiblemente como polímero en emulsión mediante polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión se efectúa usando emulsionantes/o coloides de protección o estabilizantes como sustancias tensioactivas. Preferiblemente, como sustancias tensioactivas se emplean exclusivamente emulsionantes cuyo peso molecular, a diferencia de los coloides de protección, habitualmente se encuentran por debajo de 2000 g/mol. Preferiblemente se usan emulsionantes aniónicos no iónicos como sustancias surfactantes. Emulsionantes habituales son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>), mono-, di- y trialkilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), así como sales de metal alcalino y de amonio de alquilsulfatos (residuo de alquilo: C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>), de alcanoles etoxilados (grado EO: 4 a 30, residuo de alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>), de alquilfenoles etoxilados (grado EO: 3 a 50, residuo de alquilo: C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilosulfónicos (residuo de alquilo: C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>). Los productos comerciales de emulsionantes adecuados son, por ejemplo, Dowfax®2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, emulsionante 825, emulsionante 825 S, Emulan®OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

La polimerización en emulsión puede iniciarse con iniciadores hidrosolubles. En una forma de realización preferida se emplean uno o varios iniciadores, en cuyo caso la cantidad total del iniciador es de menos de 0,4 pphm (parts per hundred monomer; partes en peso por cien partes en peso de monómero), principalmente de máximo de 0,3 pphm, por ejemplo de 0,1 o de 0,2 a 0,3 pphm. Iniciadores hidrosolubles son, por ejemplo, sales de amonio y de metal alcalino del ácido peroxodisulfúrico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio, peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos, por ejemplo hidroperóxido de ter-butilo. Como iniciador también son adecuados los llamados sistemas iniciadores de reducción-oxidación (Red-Ox). Los sistemas iniciadores redox se componen al menos en una gran parte de reductores inorgánicos y de un oxidante inorgánico u orgánico. El componente de oxidación es, por ejemplo, los iniciadores ya mencionados previamente para la polimerización en emulsión. El componente de reducción es, por ejemplo, sales de metal alcalino del óxido sulfuroso, tales como por ejemplo sulfito de sodio, hidrosulfito de sodio, sales de metal alcalino del ácido disulfuroso, tal como el disulfito de sodio; compuestos de adición de bisulfito de aldehídos y cetonas alifáticas, tales como bisulfito de acetona o agentes de reducción como el ácido hidroximetanosulfínico y sus sales, o el ácido ascórbico. Los sistemas iniciadores redox pueden usarse usando conjuntamente compuestos metálicos solubles cuyo componente metálico pueda aparecer en diferentes grados de oxidación. Los sistemas iniciadores redox habituales son, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro (II) /peroxodisulfato de sodio, hidroperóxido de ter-butilo /disulfito de sodio, hidroperóxido de ter-butilo / ácido hidroximetanosulfínico-Na. Los componentes individuales, por ejemplo los componentes de reducción, también pueden ser mezclas; por ejemplo, una mezcla de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfínico y disulfito de sodio. En el caso de la polimerización en emulsión también pueden usarse varios diversos iniciadores.

El medio de polimerización puede estar compuesto tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma, como metanol. Preferiblemente se usa sólo agua. La polimerización en emulsión puede realizarse tanto como un procedimiento por lotes, como también en forma de un procedimiento de alimentación, incluidos procedimientos por etapas o gradientes. Se prefiere el procedimiento de alimentación en el cual una parte del lote de polimerización se carga inicialmente, se calienta la temperatura de polimerización, se polimeriza a continuación se introduce a la zona de polimerización el resto del lote de polimerización de manera continua, por etapas o con superposición de un gradiente de concentración mientras se mantiene la polimerización.

Durante la polimerización también puede cargarse previamente una semilla de polímero, por ejemplo para ajustar mejor el tamaño de partícula.

5 Durante la polimerización en emulsión se obtienen dispersiones acuosas del polímero, por lo regular un contenido de sólidos de 15 a 75 % en peso, preferiblemente de 20 a 70 % en peso o de 40 a 70 % en peso. En una forma de realización, la dispersión, en cada caso el adhesivo, contienen al menos 60 % en peso de polímero dispersado. Con el fin de lograr contenidos de sólidos > 60 % en peso, debe ajustarse un tamaño de partículas bi- o multimodal, ya que de otra manera la viscosidad se vuelve demasiado alta y ya no es manejable la dispersión. La generación de una nueva generación de partículas puede efectuarse a manera de ejemplo adicionando semilla antes o durante la polimerización en emulsión, adicionando cantidades excesivas de emulsionante o adicionando miniemulsiones. Otra ventaja que está asociada con la baja viscosidad, a la vez que un alto contenido de sólidos, es el comportamiento mejorado de los recubrimientos altos contenidos de sólidos. La generación de una o varias nuevas generaciones de partículas puede efectuarse en cualquier momento. Depende de la distribución de tamaño de partículas pretendida para una baja viscosidad.

15 Los copolímeros preparados mediante polimerización en emulsión de acuerdo con la invención se usan preferiblemente en forma de una dispersión acuosa. El tamaño promedio de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferiblemente de 100 a 500 nm. La distribución de tamaño de las partículas en la dispersión puede ser monomodal, bimodal o multimodal. En el caso de la distribución monomodal de tamaño de partículas, el tamaño medio de partículas de las partículas poliméricas dispersadas en la dispersión acuosa es preferiblemente inferior a 500 nm. En el caso de la distribución bimodal o multimodal de tamaño de partículas, el tamaño de partículas también puede ser de hasta 1000 nm. Por tamaño medio de partículas se entiende aquí el valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de partículas, es decir que el 50 % en peso de la masa total de todas las partículas tienen un diámetro de partícula menor que el valor  $d_{50}$ . La distribución de tamaño de partículas puede determinarse de manera conocida por medio de la ultra centrifuga analítica (W. Mächtle, Makromolekulare Chemie 185 (1984), páginas 1025 - 1039).

25 Una ventaja de las dispersiones poliméricas preparadas mediante polimerización en emulsión consiste en que es posible de manera sencilla suministrar dispersiones que pueden reticularse con UV, las cuales estén desprovistas de hidrocarburos aromáticos volátiles residuales y que presenten en total un contenido muy bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Los residuos del solvente de cetona utilizado en la preparación del monómero de fotoiniciador pueden retirarse fácilmente de la dispersión acuosa mediante destilación azeotrópica.

30 La solución del fotoiniciador copolimerizable también puede usarse en un procedimiento para la preparación de adhesivos de fusión, en el cual

(i) se proporciona una solución antes descrita de un fotoiniciador copolimerizable y

35 (ii) el compuesto orgánico, polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación se copolimeriza por radicales libres en un solvente orgánico con monómeros diferentes del primero, polimerizables por radicales libres, con la formación de copolímeros que pueden reticularse por radiación, preferiblemente poliacrilatos que pueden reticularse por radiación, y

(iii) se retira el solvente orgánico.

40 Existe una necesidad de disminuir las fracciones volátiles residuales, principalmente los monómeros no convertidos y los residuos de solvente a un mínimo. Para la separación del solvente (evaporando el solvente mientras se retiene el poliacrilatos fundido) se ofrecen procedimientos técnicos muy diferentes como, por ejemplo, la destilación en tanque, el uso de un evaporador de película caída, la desgasificación de la hebra o la desgasificación del residuo en un extrusor. En principio existe una gran cantidad de procedimientos para separar fracciones volátiles residuales de los polímeros fundidos. Una desgasificación económica de plásticos fundidos de alta viscosidad ocurre a manera de ejemplo por medio de la desgasificación de hebras o tratamiento de los productos en un extrusor de desgasificación.

45 Un procedimiento preferido es el procedimiento para eliminar fracciones volátiles residuales del poliacrilato fundido, el cual se describe en el documento EP 655465 A. La evaporación de las fracciones volátiles se efectúa en este caso en el vacío y hacia el final de la destilación, en condiciones de vacío, se introduce a presión en el poliacrilatos fundido (por ejemplo temperaturas por encima de 100 °C) un agente de arrastre como vapor de agua, nitrógeno, argón, CO<sub>2</sub>, y los materiales fundidos son bombeados simultáneamente en un circuito. A continuación, el agente de arrastre es extraído conjuntamente con las fracciones volátiles residuales. Como agente de arrastre es particularmente ventajoso el vapor de agua.

50

55 El adhesivo de fusión es adecuado para la preparación de recubrimientos con adhesivo de fusión, por ejemplo sobre etiquetas, cintas adhesivas y láminas. Las etiquetas pueden estar hechas, por ejemplo, de papel o plásticos como poliésteres, poliolefinas o PVC. Las cintas adhesivas o láminas también pueden estar hechas de los plásticos anteriores. Para la preparación de recubrimientos pueden aplicarse los adhesivos de fusión, preferiblemente como material fundido, sobre los sustratos que van a recubrirse; es decir, se retira el solvente previamente de acuerdo con procedimientos adecuados, preferiblemente hasta un contenido residual de menos de 0,5 % en peso, respecto del



5 copolímero de poliacrilato. Después, la composición puede aplicarse como material fundido sobre los sustratos, es decir en términos generales a temperaturas de 80 a 160 °C, tal como se han mencionado antes, por ejemplo. Los espesores de capas preferidos son, por ejemplo, 1 a 200 µm, de modo particularmente preferido 2 a 80, de modo muy particularmente preferido 5 a 80 µm. Los copolímeros de poliacrilato que puede rearticularse con luz-UV pueden irradiarse luego con radiación rica en energía, preferiblemente luz-UV, de modo que se efectúe una reticulación. En términos generales, para este propósito se colocan los sustratos recubiertos sobre una cinta transportadora y la cinta transportadora se pasa por una fuente de radiación, por ejemplo una lámpara UV. El grado de reticulación de los polímeros depende de la duración de la intensidad de la radiación. La energía de radiación en total es preferiblemente de 100 a 1500 mJ/cm<sup>2</sup> de superficie irradiada. Los sustratos recubiertos obtenidos pueden usarse preferiblemente como artículos auto adhesivos tales como etiquetas, cintas adhesivas o láminas protectoras. Los recubrimientos obtenidos de adhesivos en fusión, reticulados con luz UV, tienen buenas propiedades de aplicación industrial, por ejemplo una buena adherencia y una alta resistencia interna, y se distinguen por fracciones particularmente bajas de sustancias orgánicas volátiles (VOC), principalmente por estar desprovistos de hidrocarburos aromáticos.

15 Los copolímeros pueden usarse además como composiciones capaces de reticularse mediante UV para la preparación de revestimientos, coberturas y sistemas impregnados, principalmente para la preparación de adhesivos sensibles a la presión, películas adhesivas sensibles a la presión, cintas adhesivas sensibles a la presión, etiquetas adhesivas sensibles a la presión y láminas de estampado. En este caso, las composiciones pueden aplicarse de una manera habitual untando, rociando, laminando, aplicando con rascador o vertiendo, opcionalmente a temperatura elevada, casi siempre en el intervalo de temperaturas de 20 a 180 °C, sobre sustratos habituales, por ejemplo sobre papel, cartón, madera, vidrio, metales, láminas metálicas y plásticas, por ejemplo sobre PVC plastificado, polipropileno, polietileno, poliamidas, poliésteres o aluminio y cobre. Además también pueden recubrirse fieltros, fibras, cuero y tejidos textiles. Los copolímeros también pueden aplicarse, por ejemplo, para la preparación de etiquetas adhesivas sensibles a la presión en aplicación de transferencia sobre soportes como papel, aplicando primero sobre materiales de soporte con un recubrimiento no pegajoso, tal como el papel siliconado y en el caso de composiciones que pueden reticularse mediante UV, se someten a irradiación y a continuación, por ejemplo, se enmascaran sobre papel. Después de haber retirado el papel siliconado, la capa pegajosa también puede irradiarse opcionalmente una vez más. En calidad de Fuentes de UV pueden emplearse las fuentes habituales, por ejemplo lámparas de mercurio de presión media con una potencia de radiación de 80 a 240 Watt/cm. Los adhesivos sensibles a presión pueden convertirse y/o modificarse en forma convencional.

En una forma de realización, los copolímeros se usan para la preparación de composiciones adhesivas. Los solventes o dispersantes de la composición adhesiva pueden estar compuestos tanto solamente de agua, como también de mezclas de agua y líquidos miscibles con la misma tales como metanol o etanol. Preferiblemente se usan solamente agua. El valor de pH de la dispersión polimérica o de la composición adhesiva se ajusta preferiblemente a pH superior a 4,5, principalmente a un valor de pH entre 5 y 9,5. Las composiciones adhesivas pueden componerse solamente del solvente y del polímero. La composición adhesiva, no obstante, también puede contener otros aditivos; por ejemplo, materiales de carga, colorantes, agentes de control de flujo, espesantes (preferiblemente espesantes asociativos), antiespumantes, pigmentos, agentes humectantes o taquificantes (resinas que se hacen pegajosas). Para mejorar la humectabilidad de las superficies, los adhesivos pueden contener asistentes de humectación, por ejemplo etoxilados de alcohol graso, etoxilados de alquilfenol, etoxilados de nonilfenol, polioxietilenos, polioxipropilenos o dodecilsulfonatos de sodio. La cantidad de aditivos en términos generales es de 0,05 a 5 partes en peso, principalmente 0,1 a 3 partes en peso por 100 partes en peso de polímero (sólidos).

45 La composición adhesiva de la invención es preferiblemente un adhesivo sensible a presión, es decir tiene principalmente propiedades adhesivas sensibles a presión después de la reticulación mediante UV. Un adhesivo sensible a presión es un adhesivo viscoelástico cuya película fraguada permanece pegajosa y capaz de pegar permanentemente a temperatura ambiente (20°C) en estado seco. El pegado sobre sustratos se efectúa inmediatamente mediante la aplicación de una ligera presión. La composición adhesiva puede usarse para la preparación de artículos autoadhesivos. Los artículos se recubren al menos parcialmente con el adhesivo sensible a presión. En una forma de realización, los artículos autoadhesivos son despegables después del pegado. Los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, láminas, cintas o etiquetas. Las cintas autoadhesivas admiten una gran cantidad de campos de aplicación como, por ejemplo, cintas adhesivas por uno o por ambos lados, sistemas sin soporte o como apósitos o parches. Ejemplos de materiales de soporte adecuados incluyen papel, películas poliméricas, láminas metálicas o soportes textiles. Las cintas autoadhesivas pueden ser cintas hechas de las sustancias anteriores, que están recubiertas por un lado o por ambos lados. Las etiquetas autoadhesivas pueden ser etiquetas de papel o de una lámina termoplástica. Como lámina termoplástica pueden tomarse en consideración, por ejemplo, láminas hechas de poliolefinas (por ejemplo polietileno, polipropileno), copolímeros de poliolefinas, láminas de poliésteres (por ejemplo polietilentereftalato) o poliacetato. Las superficies de las láminas poliméricas termoplásticas preferiblemente se someten a tratamiento corona. Las etiquetas se recubren por un lado con adhesivo. Sustratos preferidos para los artículos autoadhesivos son un papel y láminas poliméricas. Artículos autoadhesivos preferidos son cintas adhesivas. Los artículos se recubren al menos parcialmente en una superficie con una composición adhesiva. El adhesivo puede aplicarse a los artículos de acuerdo con métodos habituales como aplicación con rascador o untando. La cantidad de aplicación es preferiblemente de 1 a 120 g, de modo

particularmente preferido 30 a 80 g de sólidos por m<sup>2</sup>. Después de aplicar, en términos generales sigue una etapa de secado para retirar el agua o los solventes así como una reticulación por irradiación con luz UV. Los sustratos sobre los cuales pueden aplicarse ventajosamente los artículos autoadhesivos pueden ser, por ejemplo, metal, madera, vidrio, papel o plástico. Los artículos autoadhesivos son adecuados principalmente para pegar sobre superficies de empaques, cajas de cartón, empaques plásticos, libros, ventanas, carrocerías de automóviles, partes de carrocería o cables.

La composición adhesiva puede emplearse ventajosamente en la industria de cables para la preparación de cintas autoadhesivas. Dependiendo de los requisitos y del campo de aplicación se emplean artículos con tejidos, fieltros o láminas de diferentes materiales. Este tipo de cintas adhesivas puede incorporarse en todas las zonas de los automóviles, por ejemplo en el espacio del motor o en el espacio interno. En el vendaje de los cables, estas cintas adhesivas protegen también de interacciones no deseadas con el aislamiento del núcleo de PVC. Los soportes usados para las cintas que envuelven los cables son preferiblemente tejidos, fieltros, láminas, papel, no tejidos, espumas o materiales coextrudidos.

La composición adhesiva también puede emplearse ventajosamente para la preparación de cintas autoadhesivas para productos de medicina tales como, por ejemplo, apósitos y vendas. Como material de soporte para productos de medicina son adecuadas, por ejemplo, láminas por ejemplo de polipropileno, polietileno o poliéster, tejidos por ejemplo de algodón, viscosa, acetato de viscosa o viscosilla, pero también no tejidos hechos por ejemplo de viscosa o de poliéster, así como otras mezclas.

Para la preparación de cintas adhesivas textiles, la composición adhesiva puede aplicarse sobre materiales textiles de soporte, por ejemplo tejidos de viscosilla, tejidos de viscosilla con recubrimiento de acrilato, tejidos de poliéster, no tejidos de poliéster pegados con puntos de costura, no tejidos de poliéster consolidados con chorros de agua, no tejidos termosellados con calandrado por un lado, no tejidos con recubrimiento de agente de separación, moquetas con una superficie de la parte trasera consolidada mediante fusión parcial o no tejidos consolidados térmicamente. Soportes adecuados para preparar cintas adhesivas que pueden enrollarse alrededor de sí mismas son soportes de tipo cinta compuestas, por ejemplo, de un tejido térmicamente consolidado y provistas en un lado con una composición adhesiva, y el no tejido puede tener un peso de área de 10 - 50 g/m<sup>2</sup>, un espesor de cintas de 0,15 - 0,40 mm, una resistencia al desgarro de 10 - 35 N/cm y una elongación a ruptura de 40-75 % y el recubrimiento adhesivo está compuesto de un adhesivo diacrilato que puede reticularse mediante radiación ultravioleta. Pero también es posible el uso de no tejidos con peso de área más alto, por ejemplo una cinta adhesiva para vendar juegos de cables con un no tejido sellado térmicamente compuesto por ejemplo de polipropileno en calidad de soporte, con un peso de no tejido de 60 a 100 g/m<sup>2</sup>, un espesor de no tejido por ejemplo de 400 a 600 micrómetros, una densidad de filamento lineal por ejemplo de 2 dtex a 7 dtex, una fuerza de desgarro por ejemplo de 200 N/(5 cm) a 270 N/(5 cm) y una elongación hasta el desgarro por ejemplo de 55 % a 85 %. Los no tejidos usados como soportes pueden componerse, por ejemplo, de polipropileno o de fibras poliéstericas. Se recubren preferiblemente el lado más liso de manera que la cinta posee la propiedad deseada de amortiguar ruidos al usarse como cinta para envolver cables en la industria de automóviles.

Debido al bajo contenido de VOC y a la ausencia de enpañamiento, los copolímeros pueden emplearse ventajosamente como recubrimiento o adhesivos en áreas con sensibilidad hacia los VOCs, tal como por ejemplo en medicina en calidad de parches, en el espacio interno de automóviles, por ejemplo como cintas para envolver cables o como cintas adhesivas por ambos lados.

Las soluciones de los compuestos sensibles a la radiación también pueden emplearse ventajosamente en el curado con UV de materiales de recubrimiento, por ejemplo de capas delgadas de recubrimientos que pueden curar mediante radiación. El recubrimiento puede efectuarse sobre todos los soportes habituales para esto, por ejemplo sobre papel, madera, soportes textiles, plástico o metal. Otro campo de aplicación es el secado o jurado de tintas de impresión y materiales de serigrafía, principalmente en el recubrimiento de superficies o en la configuración superficial de latas, tubos y tapas metálicas de cierre. Debido al contenido reducido de fracciones no volátiles y a la ausencia de hidrocarburos aromáticos después de efectuado el curado, son particularmente ventajosas aquellas aplicaciones en las cuales debe minimizarse o excluirse una difusión o migración de sustancias a los materiales de soporte que limitan con el recubrimiento, por ejemplo en el caso de materiales de empaque recubierto cuales pueden entrar en contacto con alimentos.

Un campo de aplicación es la preparación de composiciones de recubrimiento que pueden curar mediante radiación. Las composiciones que pueden curar mediante radiación han encontrado una amplia aplicación en la industria, principalmente como materiales de recubrimiento de alto valor para superficies. Por composiciones que pueden curar mediante radiación se entienden preparaciones que contienen polímeros o prepolímeros etilénicamente insaturados y los cuales, opcionalmente después de una etapa de secado físico, curan por acción de radiación rica en energía, por ejemplo por radiación con luz-UV.

Componentes curables adecuados de composiciones de recubrimiento que pueden curar por radiación son, por ejemplo, uretanos etilénicamente insaturados (A), diluyentes reactivos monoetilénicamente insaturados (B) impuestos polimerizables polifuncionales (C) con más de uno, preferiblemente al menos dos grupos polimerizables

por radicales libres. Estas sustancias pueden emplearse solas o en combinación. Componentes adecuados (A), (B) y (C) y sus combinaciones se describen, por ejemplo, en el documento WO 2008/155352. Uretanos etilénicamente insaturados (A) son (met)acrilatos de uretano alifáticos o cicloalifáticos con dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, sus polímeros, oligómeros o prepolímeros. Diluyentes reactivos monoetilénicamente insaturados (B) adecuados son, por ejemplo, compuestos que contienen al menos un grupo cicloalifáticos o al menos un heterociclo, por ejemplo ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con cicloalcanoles o bicicloalcanoles, y el cicloalcanol o el bicicloalcanol presenta de 3 a 20 átomos de C, preferiblemente 5 a 10 átomos de C y puede estar opcionalmente sustituido con alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Ejemplos de cicloalcanol y bicicloalcanol son ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclododecanol, 4-metil ciclohexanol, 4-iso propil ciclohexanol, 4-ter.-butil ciclohexanol (preferiblemente con configuración cis), alcohol dihidrodiclopentadienílico, isoborneol y alcohol de norbornilo. Se prefiere isoborneol, ciclohexanol y 4-ter.-butil ciclohexanol. Diluyentes reactivos con grupo heterocíclico son, por ejemplo, ésteres monofuncionales de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados (preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico) con un alcanol monofuncional, los cuales presentan al menos un heterociclo insaturado de 5 o 6 miembros, con uno o dos átomos de oxígeno en el anillo en calidad de elemento estructural. El heterociclo insaturado de 5 o 6 miembros se deriva preferiblemente de tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,3- o 1,4-dioxano. Particularmente se prefieren acrilato de trimetilolpropanmonoformal, acrilato de glicerina monoformal, acrilato de 4-tetrahidropiraniol, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-tetrahidropiraniolmetilo, acrilato de tetra-hidrofurfurilo y mezclas de los mismos. Compuestos multifuncionales (C) adecuados son, por ejemplo, (met)acrilatos multifuncionales que portan más de 1, preferiblemente 2 a 10, de modo particularmente preferido 2 a 6 o 2 a 4 o 2 a 3 grupos de (met)acrilato, preferiblemente grupos acrilato, por ejemplo ésteres del ácido (met) acrílico de modo correspondiente con al menos polialcoholes divalentes. Los polioles alcoholes son, por ejemplo, polioles al menos divalentes, poliéteres o poliésteres o poliacrilatopolioles con una funcionalidad OH media de al menos 2, preferiblemente 3 a 10. Ejemplos de compuestos multi funcionales, polimerizables (C) son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propandiol, diacrilato de 1,3-propandiol, diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,3-butandiol, diacrilato de 1,5-pentandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, diacrilato de 1,8-octandiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, diacrilato de 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexandiol, triacrilato de trimetilolpropano, pentaacrilato o hexaacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato o tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato o triacrilato de glicerina, y di- y poli acrilatos de alcoholes de azúcar tales como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, o de poliésterpolioles, polieteroles, poli-1,3-propandiol con una masa molar entre 134 y 1178, polietilenglicol con una masa molar entre 106 y 898, así como epoxi(met)acrilatos, uretan(met)acrilatos o policarbonat(met)acrilatos. Compuestos (C) polimerizables, multifuncionales preferidos son diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,2-propandiol, diacrilato de 1,3-propandiol, diacrilato de 1,4-butandiol, diacrilato de 1,6-hexandiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilatos de poliésterpoliol, acrilatos de polieterol y (met)acrilatos de neopentilglicol etoxilado, propoxilado o mezcla de etoxilado o propoxilado, y principalmente solamente etoxilado, de una a veinte veces y de modo particularmente preferido de tres a diez veces, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol, por ejemplo triacrilato de trimetilolpropano alcoxilado de una a 20 veces, de modo particularmente preferido etoxilado.

La composición de recubrimiento que puede curarse por radiación puede contener el fotoiniciador preparado de acuerdo con la invención en una cantidad, por ejemplo, de 0,1 a 10 % en peso, respecto de la cantidad total de los compuestos (A), (B) y (C). Adicionalmente, en cada caso con base en la suma de los compuestos (A), (B) y (C) pueden estar contenidos 0 a 10, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso de al menos un estabilizante UV (E), 0 a 5, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso de trampas adecuadas de radicales libres (F) y 0 a 10, preferiblemente 0,1 a 10 % en peso de otros aditivos (G) típicos para las lacas. Los estabilizantes (E) adecuados comprenden, por ejemplo, absorbentes de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (estos últimos disponibles como las marcas Tinuvin® -Marken de la compañía Ciba-Spezialitäten-chemie) y benzofenonas. Trampas adecuadas de radicales libres (F) son, por ejemplo, aminas estéricamente tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-ter.-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Aditivos (G) picos para lacas pueden ser, por ejemplo, antioxidantes, activadores (acelerantes), materiales de carga, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos. Los espesantes son, por ejemplo, (co) polímeros (co) polimerizados por radicales libres, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales como hidroximetilcelulosa o bentonita. Formadores de quelatos pueden ser, por ejemplo, ácido etilendiaminaacético y sus sales, así como  $\beta$ -dicetonas. Materiales de carga comprenden, por ejemplo, silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse por hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la compañía Degussa, tierras de sílice, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

Las composiciones de recubrimiento son adecuadas para recubrir sustratos tales como madera, papel, textil, cuero, no tejidas, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción tales como ladrillos de cemento o placas y fibra, o metales o metales recubiertos, preferiblemente plásticos o metales, principalmente en forma de láminas, de modo particularmente preferido metales. Los agentes de recubrimiento pueden emplearse principalmente en imprimación, en masillas de relleno, lacas pigmentadas de cubierta y barnices campo dura para preparación de automóviles y de vehículos grandes y aviones. Principalmente, las composiciones de recubrimiento pueden emplearse como o en pinturas para automóviles y cubiertas. Otros campos de aplicación preferidos son recubrimiento de latas y el recubrimiento de bobinas.

**Ejemplos****Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención): fotoiniciador polimerizable

5 En un reactor vuelto parcialmente inerte con aire magro (contenido de oxígeno 6 %) se cargan 700 kg de 4-hidroxibenzofenona. Haciendo fluir permanentemente aire magro se bombean 2250 kg de metiletilcetona (MEK; recién hecha o recuperada de un lote anterior) y 375 kg de trietilamina. El lote se estabiliza con 175 g de 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo (TEMPO). Después a una temperatura interna de 40°C terminan de dosificarse 737 kg de cloroformiato de acriloxibutilo y se agita durante 20 horas. Después se adicionan 1030 kg de ácido clorhídrico al 5 %.

10 La fase inferior acuosa se separa y se estabiliza la fase orgánica de producto de valor con 150 g de TEMPO. Para la separación de trietilamina residual y fracciones de agua se destila una cantidad parcial del solvente presente. Después se estabiliza con 2,5 kg de solución de éter monometílico de hidroquinona en MEK y se diluye a la concentración deseada con metiletilcetona. El contenido del reactor se enfría a -10°C y se descarga a través de un filtro. Se obtiene una solución de fotoiniciador polimerizable en metiletilcetona con un contenido de 35 % en peso y un rendimiento de aproximadamente 93 % (respecto de 4-hidroxibenzofenona).

Preparación de los copolímeros y del adhesivo sensible a la presión:

15 Se prepara una solución mediante polimerización por radicales libres de los siguientes componentes en metiletilcetona:

Carga inicial: 15,5 kg de metiletilcetona

Alimentación 1: 79,5 kg de acrilato de n-butilo

4,2 kg de ácido acrílico

20 0,6 kg de fotoiniciador según el ejemplo 1 (disuelto en metiletilcetona, aproximadamente el 35 %)

Alimentación 2: 0,1 kg de iniciador de radicales libres

Se polimeriza a una temperatura de 81°C alimentando los componentes en el transcurso de 4 horas. Valor K del copolímero: 48-52.

Evaporando el solvente se produce un adhesivo sensible a presión a partir de la solución de copolímero.

25 **Ejemplo 2** (no es de acuerdo con la invención, Estado de la técnica)

Se produce un fotoiniciador polimerizable, una solución de copolímero y un adhesivo sensible a presión tal como en el ejemplo 1, con la diferencia de que la preparación del fotoiniciador se efectúa en o-xileno en lugar de metiletilcetona y para la preparación de la solución de copolímero se emplea una solución del fotoiniciador en o-xileno (aproximadamente al 35 %).

30 Propiedades:

Las propiedades de los adhesivos sensibles a presión, preparados de acuerdo con el ejemplo 1 y el ejemplo 2 se recopilan en la tabla 1.

**Tabla 1**

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>
Contenido de VOC	160 ppm	240 ppm
Contenidos de hidrocarburos aromáticos volátiles	0 ppm	70 ppm
Valor de amarillo <sup>1)</sup>	50	80
<sup>1)</sup> Índice de color de platino-cobalto (índice de color HAZEN) de acuerdo con DIN EN ISO 6271-1		

35 **Ejemplo 3:** Cinta de envoltura de cable

La preparación de una cinta de envoltura de cable puede efectuarse, por ejemplo, tal como sigue. A un soporte de no tejido (Maliwatt, peso de área 80g/m<sup>2</sup>, densidad lineal 22, por ejemplo de la compañía Cottano) se aplica con una boquilla de barra de rodillo una composición adhesiva de acrilato en fusión caliente, capaz de reticularse mediante UV de acuerdo con el ejemplo 1 con una velocidad de 50 m/min. El recubrimiento puede efectuarse en este caso de diferentes maneras. A manera de ejemplo, en una variante, el adhesivo puede aplicarse a una temperatura de 90 a

40

110 °C al no tejido a 80 g/m<sup>2</sup> en recubrimiento directo, con el eje de recubrimiento acondicionado a la temperatura. En otra variante, pueden recubrirse 50 g/m<sup>2</sup> de adhesivo sobre una cinta de correa y transferirse al soporte no tejido en una estación de laminado que puede acondicionarse a una temperatura desde 80 °C a una presión de 8 bar. Esta variante permite un control particularmente conveniente del anclaje del adhesivo al material de soporte, impidiendo que la composición atraviese de manera no permitida. Los soportes no tejidos recubiertos son reticulados en el recorrido de la cinta del equipo con fuentes de UV (por ejemplo, seis lámparas de Hg de presión media de 120 W/cm). El grado de reticulación puede ajustarse de manera variable por medio de la dosis de UV, de modo que las propiedades adhesivas técnicas (entre otras la fuerza de adhesión y la fuerza de desenrollado) pueden ajustarse individualmente. Los soportes no tejidos recubiertos e irradiados pueden enrollarse en una devanadera a las longitudes deseadas y convertirse a las anchuras deseadas en un dispositivo automático de corte.

La cinta adhesiva se distingue por un contenido particularmente bajo de sustancias orgánicas volátiles, principalmente por la ausencia de hidrocarburos aromáticos volátiles.

**Ejemplo 4: Parche**

La preparación de un parche puede efectuarse a manera de ejemplo tal como sigue. En un soporte de películas de parche hecho de poliolefinas con una composición específica de área de 56 g/m<sup>2</sup>, con una boquilla de barra rodillo, a una velocidad de 80 m/min se aplica una composición adhesiva de acrilato en caliente, capaz de reticularse con UV, de acuerdo con el ejemplo 1 en una cantidad de 38 g/m<sup>2</sup> y con una temperatura de 145 °C. Puede lograrse un anclaje suficiente sobre el soporte mediante un acondicionamiento térmico del eje de recubrimiento de fondo. El material recubierto es reticulado mediante radiación con luz ultravioleta, por ejemplo de cuatro fuentes de Hg de presión media de 120 W/cm. El grado de reticulación puede ajustarse de manera variable mediante la dosis de UV, de modo que las propiedades técnicas adhesivas correspondientes (entre otras la fuerza adhesiva, la fuerza de desenrollado) pueden ajustarse de manera individual. La lámina recubierta se enmascara con un papel siliconado, se enrolla para formar una paca y se somete a un tratamiento adicional para formar rollos de cinta adhesiva.

El parche se distingue por un contenido particularmente bajo de sustancias orgánicas volátiles, principalmente por la ausencia de hidrocarburos aromáticos volátiles.

**Ejemplo 5: Cinta de envoltura del cable que puede enrollarse sobre sí misma**

La preparación de una cinta de envoltura de cable que puede enrollarse sobre sí misma puede efectuarse tal como sigue. Sobre un no tejido termosellado de polipropileno con un peso de área de 40 g/m<sup>2</sup> y un espesor de material de 0,3 mm se aplican 80 g/m<sup>2</sup> de una composición adhesiva de acrilato infusión caliente capaz de reticularse con UV de acuerdo con el ejemplo 1. De modo alternativo también puede usarse un no tejido termosellado de poliéster. El soporte recubierto acabado puede enrollarse sobre sí mismo con una baja tensión de tracción. Aplicando un relieve, puede mejorarse aún más el efecto amortiguador de ruido para una aplicación de la cinta adhesiva para enrollar conjuntos de cables. El grado de reticulación del adhesivo y los parámetros de enrollado durante el recubrimiento y la confección pueden dirigirse de tal manera que no se presente un bloqueo de la cinta.

La cinta adhesiva se distingue por un contenido particularmente bajo de sus ansias orgánicas volátiles, principalmente por la ausencia de hidrocarburos aromáticos volátiles.

**Ejemplo 6: Cinta adhesiva para todo propósito que puede enrollarse alrededor de sí mismo**

La preparación de una cinta adhesiva para todo propósito puede enrollarse alrededor de sí mismo puede efectuarse a manera de ejemplo tal como sigue. Sobre un no tejido termosellado de polipropileno con un peso de área de 50 g/m<sup>2</sup> y un espesor de material de 0,5 mm se aplican 90 g/m<sup>2</sup> de una composición adhesiva de acrilato infusión caliente, capaz de reticularse con UV de acuerdo con el ejemplo 1. De modo alternativo puede usarse un protegido termosellado de poliéster. El soporte recubierto terminado se enrolla sobre sí mismo con una baja tensión de tracción.

La cinta adhesiva se distingue por un contenido particularmente bajo de sustancias orgánicas volátiles, principalmente por la ausencia de hidrocarburos aromáticos volátiles.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de soluciones de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, sensibles a la radiación, en el cual

a) un primer compuesto de partida que presenta un grupo haluro ácido, y

5 b) un segundo compuesto de partida que presenta un grupo hidroxilo de alcohol,

son esterificados entre sí en un solvente o en una mezcla de solventes; y en el cual el solvente son una o varias cetonas con un punto de ebullición por debajo de 150 °C a presión atmosférica (1 bar) o la mezcla de solventes está compuesta por estas cetonas en al menos el 50 % en peso respecto de la cantidad de solventes; y

10 uno de los dos compuestos de partida presenta al menos un grupo sensible a la radiación y el otro de los dos compuesto de partida presenta al menos un grupo etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres, en cuyo caso el compuesto orgánico, polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación, es un fotoiniciador polimerizable que puede incorporarse a la cadena polimérica de los copolímeros mediante copolimerización por radicales libres, realizándose la esterificación en presencia de al menos una amina orgánica terciaria y añadiéndose después de la reacción agua en una cantidad para que se forme una solución saturada del haluro de amonio orgánico en agua y esta solución acuosa saturada se separe de la fase orgánica, midiéndose la cantidad de agua de tal manera que la cantidad necesaria para la formación de una solución saturada no exceda en más del 10 % en peso de la cantidad teóricamente necesaria.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el primer compuesto de partida presenta un grupo de formiato de cloro y un grupo de acrilato o metacrilato y el segundo compuesto de partida presenta un grupo hidroxilo de alcohol y un grupo fenona.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la esterificación se efectúa en presencia de al menos una amina orgánica terciaria y la cantidad de amina empleada es estequiométrica.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado porque después de la separación de la solución acuosa saturada se precipitan, mediante disminución de la temperatura, y se separan de las sales de amonio fracciones residuales que aún permanecían disueltas en la fase orgánica.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos una parte de la acetona empleada como solvente son cetonas recicladas que contienen agua, las cuales han sido recuperadas de un procedimiento de preparación anterior.

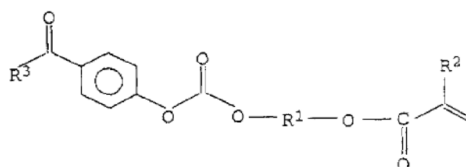
30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la amina excesiva se elimina por medio de neutralización con ácido y/o destilación.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto orgánico polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación, presenta la estructura general A-X-b, en la cual

A es un residuo orgánico monovalente, el cual presenta un grupo fenona,

35 X es un grupo de éster, seleccionado de -O-C(=O)-, -(C=O)-O y -O-(C=O)-O-, y B es un residuo orgánico monovalente el cual contiene un grupo etilénicamente insaturado, polimerizable por radicales libres.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto orgánico, polimerizable por radicales libres, sensible a la radiación, presenta la fórmula general



40 en la cual R<sup>1</sup> representa un residuo orgánico divalente con hasta 30 átomos de C, R<sup>2</sup> representa un átomo de H o un grupo metilo y R<sup>3</sup> representa un grupo fenilo no sustituido o sustituido o representa un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, caracterizado porque las cetonas solventes son cetonas de dialquilo con un punto de ebullición en el intervalo de 50 hasta por debajo de 130 °C a 1 bar y el contenido de compuestos orgánicos, polimerizables por radicales libres, es del 5 al 85, de preferencia del 20 al 60 % en peso.