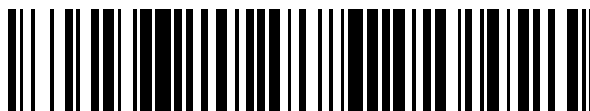


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 115**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/00** (2006.01)

**C09J 133/06** (2006.01)

**C09J 7/02** (2006.01)

**C09J 11/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2004 PCT/EP2004/052969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05059052**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2004 E 04804537 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 1697479**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato**

30 Prioridad:

**16.12.2003 DE 10359349**

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

**03.07.2017**

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**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o  
Bemerkungen) en el folleto original publicado por  
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 621 115 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 adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato así como a su uso.

10 Para aplicaciones de cintas adhesivas sensibles a la presión industrial se utilizan muy frecuentemente masas adhesivas sensibles a la presión de poliacrilato. Los poliacrilatos poseen diversas ventajas en comparación con otros elastómeros. Son muy estables frente a la luz UV, el oxígeno y el ozono. La mayoría de las veces, las masas adhesivas sintéticas y de caucho natural contienen enlaces dobles que hacen inestables estas masas adhesivas frente a las influencias ambientales anteriormente mencionadas. Una ventaja adicional de los poliacrilatos es su capacidad operativa en un intervalo de temperatura relativamente amplio.

15 Las masas adhesivas sensibles a la presión de poliacrilato se producen por regla general por una polimerización radical libre. Generalmente, los poliacrilatos se recubren sobre el material de soporte correspondiente en solución a través de una viga de retallo y a continuación se secan. El polímero se reticula para aumentar la cohesión. El curado discurre térmicamente, por reticulación por UV o por curado por haz de electrones. El proceso descrito es relativamente costoso y preocupante desde el punto de vista ecológico, puesto que por regla general no se recicla el disolvente y un alto consumo de disolventes orgánicos significa una alta contaminación del medio ambiente.

Además, es muy difícil preparar cintas autoadhesivas sin burbujas con un alto revestimiento de masa.

25 Una mejora de estas desventajas significa el proceso de fusión en caliente (proceso «hotmelt»). En este caso, el adhesivo sensible a la presión se aplica sobre el material de soporte en la masa fundida. Sin embargo, esta nueva técnica también conlleva limitaciones. Antes del recubrimiento, el disolvente se extrae de la masa adhesiva sensible a la presión en una extrusora de secado. El proceso de secado está unido a una temperatura y efecto de cizallamiento relativamente altos, de manera que se dañan mucho especialmente masas adhesivas sensibles a la presión de poliacrilato de alto peso molecular. La masa adhesiva sensible a la presión de acrilato se gelifica o el porcentaje de bajo peso molecular se enriquece mucho por la reducción del peso molecular. Ambos efectos son indeseados, puesto que son desventajosos para la aplicación. La masa adhesiva o bien ya no se puede recubrir o bien se modifican las propiedades adhesivas técnicas de la masa adhesiva sensible a la presión, puesto que, por ejemplo, al actuar una fuerza de cizallamiento sobre la masa adhesiva, los porcentajes de bajo peso molecular funcionan como lubricante y así dan como resultado un fallo prematuro de la masa adhesiva.

35 Una desventaja adicional de los adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato es la orientación que se produce tras el recubrimiento de extrusión. Durante el recubrimiento, el adhesivo fusible se presiona por una tobera y a continuación se estira otra vez con el traspaso sobre el material de soporte. De esta manera, se orientan las cadenas poliméricas para volver a retroceder entonces al estado original de desorden sobre el material de soporte (principio básico termodinámico). Esto se manifiesta visualmente en una retracción de la masa adhesiva sensible a la presión que, en algunos casos, puede ser intencionada, pero que es insólita en comparación con el recubrimiento de disolvente convencional (documento DE 100 34 069.5).

45 El objetivo de la invención es superar las desventajas según el estado de la técnica.

Debería indicarse especialmente un procedimiento para la preparación de adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato con alta resistencia al cizallamiento y alta resistencia al calor. Aparte de eso, estos adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato deberían ser adecuados para la preparación de cintas adhesivas fusibles, sensibles a la presión, de acrilato con alta resistencia al calor.

50 Este objetivo se resuelve por las características de las reivindicaciones 1 así como 8 y 9. Configuraciones apropiadas de la invención se deducen de las características de las reivindicaciones 2 a 7.

55 Conforme a la invención, está previsto un procedimiento para la preparación de adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato que comprende las etapas

(a) poner a disposición un poliacrilato adhesivo sensible a la presión y una resina reactiva di- o polifuncional, presentando el poliacrilato adhesivo sensible a la presión al menos un grupo funcional que lo capacita para reaccionar con la resina reactiva di- o polifuncional;

60 (b) preparar una mezcla, que comprende el poliacrilato adhesivo sensible a la presión y la resina reactiva di- o polifuncional, por el mezclado del poliacrilato adhesivo sensible a la presión en la masa fundida con la resina reactiva di- o polifuncional;

65 (c) aplicar la mezcla como recubrimiento sobre un material de soporte; y

(d) curar térmicamente la mezcla sobre el material de soporte,

y que está caracterizado por que el poliacrilato adhesivo sensible a la presión se forma a partir de una composición de comonomeros que comprende

5 (a1) del 75 al 98 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$  y representando  $\text{R}_2$  una cadena de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono;

10 (a2) del 0 al 10 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOH})$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ ;

(a3) del 0 al 5 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales de reticulación por UV;

15 (a4) del 0 al 20 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales que están capacitados para reaccionar con las resinas reactivas.

El adhesivo fusible, sensible a la presión, de acrilato así obtenido puede usarse con la selección adecuada del material de soporte junto con este como cinta adhesiva fusible, sensible a la presión, de acrilato. Esta cinta adhesiva fusible, sensible a la presión, de acrilato es muy resistente al cizallamiento y presenta una alta resistencia al calor.

20 De manera conveniente, el poliacrilato adhesivo sensible a la presión se mezcla en la masa fundida en un cabezal mezclador estático con la resina reactiva di- o polifuncional.

25 La mezcla se recubre preferentemente sobre el material de soporte a través de una tobera, a través de una rasqueta o a través de un molino de cilindros.

30 Para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención, en un primer recipiente se introduce fundamentalmente la resina reactiva, mientras que en un segundo recipiente se introduce fundamentalmente el poliacrilato, mezclándose dado el caso los constituyentes de formulación adicionales de estos dos componentes ya antes en un procedimiento de mezcla habitual.

35 En lo sucesivo, el poliacrilato adhesivo sensible a la presión también se denomina poliacrilato o polímero y la resina reactiva di- o polifuncional también se denomina resina reactiva. Tanto el poliacrilato como la resina reactiva también se denominan componente o componentes.

40 Para el término «adhesivo fusible, sensible a la presión, de acrilato» se usa como sinónimo en lo sucesivo el término «masa adhesiva sensible a la presión». La cinta adhesiva fusible, sensible a la presión, de acrilato también se denomina cinta adhesiva o cinta adhesiva sensible a la presión.

45 Los dos componentes se mezclan en un mezclador de una instalación de mezcla y dosificación de varios componentes. La dosificación para el cumplimiento de las relaciones estequiométricas de los componentes reactivos se regula automáticamente a través de un caudalímetro.

50 La masa adhesiva sensible a la presión así mezclada se aplica sobre un material de soporte que se mueve preferentemente a una velocidad constante. La masa adhesiva sensible a la presión recubierta se guía por un canal de calentamiento en el que se cura la masa adhesiva sensible a la presión. El peso de revestimiento de la masa adhesiva sensible a la presión es de libre elección, preferentemente se ajustan pesos de revestimiento entre 10 y 1000  $\text{g}/\text{m}^2$ , más preferentemente entre 25 y 200  $\text{g}/\text{m}^2$ .

55 En comparación con el recubrimiento de disolvente convencional, con este procedimiento se pueden preparar más preferentemente masas adhesivas sensibles a la presión con alto revestimiento de masa, puesto que en este caso puede evitarse la formación de burbujas.

Más preferentemente, la composición de comonomeros del poliacrilato adhesivo sensible a la presión comprende

60 (a1) del 86 al 90 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$  y representando  $\text{R}_2$  una cadena de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono;

65 (a2) del 4 al 6 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOH})$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ ;

(a3) del 0,5 al 1,5 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales de reticulación por UV; y

(a4) del 0 al 20 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales que están capacitados para reaccionar con las resinas reactivas.

5 Los monómeros de la composición de comonómeros se seleccionan preferentemente en tal medida que los polímeros resultantes pueden utilizarse a temperatura ambiente como masas adhesivas sensibles a la presión, especialmente de tal manera que los polímeros resultantes poseen propiedades adhesivas sensibles a la presión correspondientemente al «Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology» de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

10 Para obtener una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de los polímeros de  $T_g < 25^\circ\text{C}$  preferente para masas adhesivas sensibles a la presión, los monómeros se escogen muy preferentemente de manera correspondiente a lo anteriormente mencionado y la composición cuantitativa de la mezcla monomérica se selecciona ventajosamente de tal manera que según la ecuación de Fox (G1) (cf. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) se produce el valor de  $T_g$  deseado para el polímero.

$$15 \quad \frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{w_n}{T_{g,n}} \quad (\text{G1})$$

Aquí,  $n$  representa el número de serie de los monómeros utilizados,  $w_n$  representa el porcentaje de masa del respectivo monómero  $n$  (% en peso) y  $T_{g,n}$  representa la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero de los respectivos monómeros  $n$  en K.

20 En una manera muy preferente, para (a1) se utilizan monómeros acrílicos o metacrílicos que constan de ésteres del ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 a 14 átomos de C, preferentemente comprenden de 4 a 9 átomos de C. Ejemplos específicos, sin querer limitarse por esta enumeración, son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados como, por ejemplo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y metacrilato de isooctilo.

30 Otras clases de compuestos que van a utilizarse para (a1) son acrilatos o metacrilatos monofuncionales de alcoholes cicloalquílicos con puente que constan de al menos 6 átomos de C. Los alcoholes cicloalquílicos también pueden estar sustituidos, por ejemplo, por grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, átomos de halógeno o grupos ciano. Ejemplos específicos son metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

35 En una forma de realización muy preferente, para (a4) se utilizan monómeros que portan grupos polares como grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido, grupos ácido fosfónico, grupos hidroxilo, grupos amida, imida o amino, grupos isocianato, grupos epoxi o grupos tiol.

40 Monómeros para (a4) son, por ejemplo, amidas sustituidas con N,N-dialquilo como, por ejemplo, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetilmetacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilactama, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, no siendo concluyente esta enumeración.

45 Otros ejemplos preferentes para (a4) son acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, ácido vinilacético, ácido  $\beta$ -acrilolixipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, acrilonitrilo y ácido dimetilacrílico, no siendo concluyente esta enumeración.

50 Además, en otra forma de realización, para (a3) se utilizan fotoiniciadores con un enlace doble copolimerizable. Como fotoiniciadores son adecuados fotoiniciadores Norrish tipo I y II. Ejemplos son, por ejemplo, acrilato de benzoína y una benzofenona acrilada de la empresa UCB (Ebecryl P 36®). En principio, pueden copolimerizarse todos los fotoiniciadores conocidos por el experto que pueden reticular el polímero a través de un mecanismo radical bajo radiación UV. Una visión de conjunto sobre posibles fotoiniciadores utilizables que pueden funcionalizarse con un enlace doble se proporciona en Fouassier: «Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications», editorial Hanser, Múnich, 1995. De manera complementaria, se remite a Carroy *et al.* en «Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints», Oldring (ed.), 1994, SITA, Londres.

60 Para la preparación de las masas adhesivas sensibles a la presión se llevan a cabo ventajosamente polimerizaciones radicales convencionales o polimerizaciones radicales controladas. Para las polimerizaciones que discurren radicalmente, se utilizan preferentemente sistemas iniciadores que contienen adicionalmente otros iniciadores radicales para la polimerización, especialmente iniciadores azoicos o peroxídicos que forman radicales y que se

desintegran térmicamente. Sin embargo, en principio son apropiados todos los iniciadores habituales familiares para el experto para acrilatos. La producción de radicales centrados en C está descrita en Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, p. 60-147. Estos métodos se aplican preferentemente de manera análoga.

- 5 Ejemplos de fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Ejemplos de iniciadores de radicales típicos son peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-t-butilo, ácido azodiisobutironitrilo, ciclohexil-sulfonil acetil-peróxido, percarbonato de diisopropilo, peroato de t-butilo y benzopinacol, no siendo concluyente la enumeración. En una forma de realización muy preferente, como iniciador radical se usa 1,1-azo-bis-(nitrilo de ácido ciclohexanocarboxílico) (Vazo 88® de la empresa DuPont).

Los pesos moleculares medios  $M_n$  de las masas adhesivas sensibles a la presión resultantes de la polimerización radical se seleccionan muy preferentemente de manera que se encuentran en un intervalo de 20 000 a 500 000 g/mol; especialmente para el uso posterior como adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato se preparan masas adhesivas sensibles a la presión con pesos moleculares medios  $M_n$  de 100 000 a 300 000 g/mol. Por la reducción del peso molecular se reduce la viscosidad de flujo, de manera que debe aplicarse menos energía de mezclado.

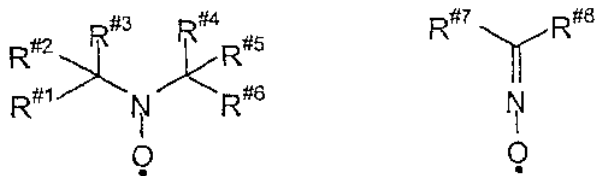
La determinación del peso molecular medio se realiza mediante cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, por sus siglas en inglés) o espectrometría de masas con desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-MS, por sus siglas en inglés).

La polimerización puede llevarse a cabo en masa, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. A este respecto, se pretende mantener lo más baja posible la cantidad de disolvente usado. Disolventes orgánicos adecuados son alcanos puros (por ejemplo, hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno), ésteres (por ejemplo, éster etílico de ácido acético, éster propílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético o éster hexílico de ácido acético), hidrocarburos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, etilenglicol, monometiléter de etilenglicol) y éteres (por ejemplo, éter dietílico, éter dibutílico) o mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización acuosas pueden mezclarse con un codisolvente hidrófilo o miscible con agua para garantizar que la mezcla de reacción está presente en forma de una fase homogénea durante la conversión del monómero. Los codisolventes que pueden usarse ventajosamente para la presente invención se eligen del siguiente grupo, que comprende alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, éteres de glicol, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidinonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados del alcohol, derivados de hidroxiéteres, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

El tiempo de polimerización asciende (según la conversión y la temperatura) entre 4 y 72 horas. Cuanto mayor pueda seleccionarse la temperatura de reacción, es decir, cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, menor puede seleccionarse el tiempo de reacción.

Para la iniciación de la polimerización es esencial el aporte de calor para los iniciadores que se descomponen térmicamente. La polimerización puede iniciarse para los iniciadores que se descomponen térmicamente por el calentamiento de 50 a 160 °C, según el tipo de iniciador.

45 Para la estabilización de radicales se utilizan en una manera de procedimiento favorable nitróxidos del tipo (NIT 1) o (NIT 2):



(NIT 1)

(NIT 2)

50 en los que  $R^{#1}$ ,  $R^{#2}$ ,  $R^{#3}$ ,  $R^{#4}$ ,  $R^{#5}$ ,  $R^{#6}$ ,  $R^{#7}$ ,  $R^{#8}$  independientemente entre sí significan los siguientes compuestos o átomos:

- i) halógenos como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo;
- ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden ser

iii) saturados, insaturados o aromáticos; ésteres  $-\text{COOR}^{\#9}$ , alcóxidos  $-\text{OR}^{\#10}$  y/o fosfonatos  $-\text{PO}(\text{OR}^{\#11})_2$ , en los que  $\text{R}^{\#9}$ , en los que  $\text{R}^{\#10}$  y/o  $\text{R}^{\#11}$  representan restos del grupo ii).

5 Los compuestos de la estructura (NIT 1) o (NIT 2) también pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo (prefiriéndose que al menos uno de los restos anteriormente mencionados represente una de dichas cadenas poliméricas) y, por lo tanto, pueden aprovecharse para la construcción de copolímeros en bloque como macrorradicales o macrorreguladores.

10 Son más preferentes reguladores controlados para la polimerización de compuestos del tipo:

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxil (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxiimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL
- 15 • 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil piperidiniloxil (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-piperidiniloxil, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxil
- N-terc.-butil-1-fenil-2-metilpropil nitróxido
- N-terc.-butil-1-(2-naftil)-2-metilpropil nitróxido
- 20 • N-terc.-butil-1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropil nitróxido
- N-terc.-butil-1-dibencilfosfona-2,2-dimetilpropil nitróxido
- N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfona-1-metiletil nitróxido
- di-t-butilnitróxido
- difenilnitróxido
- 25 • t-butil t-amil nitróxido

Del estado de la técnica se puede seleccionar una serie otros métodos de polimerización según los cuales las masas adhesivas sensibles a la presión pueden prepararse en maneras de procedimiento alternativas:

30 El documento US 4.581.429 A revela un procedimiento de polimerización radical controlada que usa como iniciador un compuesto de fórmula  $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}-\text{Y}$ , en la que Y es una especie de radical libre que puede polimerizar monómeros insaturados. Sin embargo, las reacciones presentan en general bajas conversiones. Resulta especialmente problemática la polimerización de acrilatos, que solo da lugar a rendimientos y masas molares muy bajos. El documento WO 98/13392 A1 describe compuestos de alcoxiamina de cadena abierta que presentan un patrón de sustitución simétrico. El documento EP 735 052 A1 revela un procedimiento para la preparación de elastómeros termoplásticos con distribuciones de masa molar estrechas. El documento WO 96/24620 A1 describe un procedimiento de polimerización en el que se utilizan compuestos de radicales muy específicos como, por ejemplo, nitróxidos que contienen fósforo a base de imidazolina. El documento WO 98/44008 A1 revela nitroxilos específicos basados en morfolin, piperazinonas y piperazinodionas. El documento DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones radicales controladas. Los últimos desarrollos correspondientes de las alcoxiaminas o de los respectivos nitróxidos libres mejoran la eficiencia para la preparación de poliácridatos (Hawker, contribución a la asamblea general de la American Chemical Society, primavera de 1997; Husemann, contribución al IUPAC World Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

45 Como otro método de polimerización controlada, para la síntesis de los copolímeros en bloque se puede utilizar de manera ventajosa la polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP, por sus siglas en inglés), utilizándose como iniciador preferentemente halogenuros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios y, para la abstracción del o de los halogenuro(s), complejos de Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (documentos EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las distintas posibilidades de la ATRP se describen aparte de eso en los documentos US 5.945.491 A, US 5.854.364 A y US 5.789.487 A.

Además, ventajosamente, el polímero usado de acuerdo con la invención puede prepararse a través de una polimerización aniónica. En este caso, como medio de reacción se usan preferentemente disolventes inertes como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o incluso hidrocarburos aromáticos.

55 El polímero vivo se representa generalmente por la estructura  $\text{P}_L(\text{A})-\text{Me}$ , siendo Me un metal del grupo I del sistema periódico como, por ejemplo, litio, sodio o potasio, y siendo  $\text{P}_L(\text{A})$  un bloque polimérico en crecimiento formado por los monómeros  $[\text{a}1]$  a  $[\text{a}4]$ . La masa molar del polímero que va a prepararse se predetermina por la relación de concentración de iniciador a concentración de monómero.

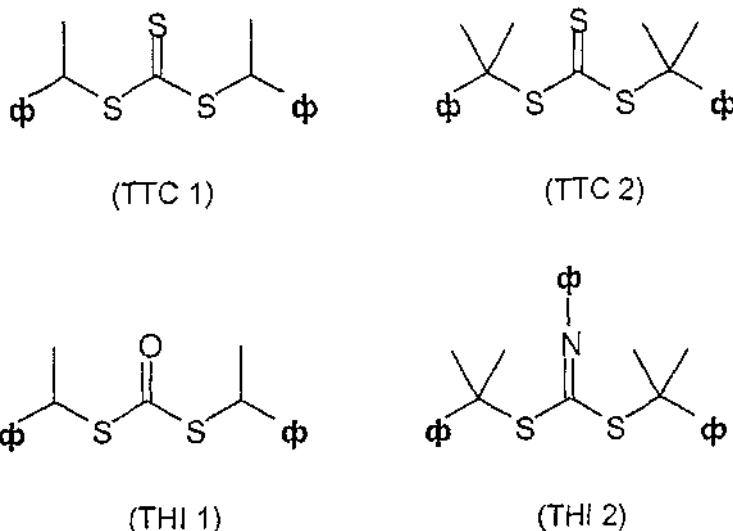
60 Como iniciadores de polimerización son apropiados, por ejemplo, n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio u octil-litio, no pretendiendo ser exhaustiva esta enumeración. Aparte de eso, se conocen iniciadores a base de complejos de samario para la polimerización de acrilatos (Macromolecules, 1995, 28, 7886), los cuales pueden usarse aquí.

65

Además, también se pueden utilizar iniciadores difuncionales como, por ejemplo, 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. Asimismo, se pueden utilizar coiniadores. Coiniadores adecuados, entre otras cosas, son halogenuros de litio, alcóxidos de metales alcalinos o compuestos de alquilaluminio. En una versión muy preferente, los ligandos y coiniadores están seleccionados de manera que los monómeros acrílicos como, por ejemplo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, pueden polimerizarse directamente y no tienen que generarse en el polímero por transesterificación con el alcohol correspondiente.

Como proceso de preparación muy preferente, se lleva a cabo una variante de la polimerización RAFT (polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible). El proceso de polimerización está descrito detalladamente, por ejemplo, en los escritos WO 98/01478 y WO 99/31144. Para la preparación son apropiados especialmente de manera ventajosa tritiocarbonatos de estructura general R<sup>1</sup>-S-C(S)-S-R<sup>2</sup> (Macromolecules 2000, 33, 243-245).

En una variante muy ventajosa, se utilizan, por ejemplo, los tritiocarbonatos (TTC1) y (TTC2) o los tiocompuestos (THI1) y (THI2) para la polimerización, pudiendo ser φ un anillo de fenilo, que puede estar sin funcionalizar o funcionalizado por sustituyentes alquilo o arilo que están enlazados directamente o a través de puentes de éster o de éter, un grupo ciano o un resto alifático saturado o insaturado. El anillo de fenilo φ puede portar opcionalmente uno o varios bloques poliméricos, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o poli(met)acrilato, que puede estar compuesto correspondientemente a la definición de poli(acrilato adhesivo sensible a la presión, o poliestireno, solo por nombrar algunos. Las funcionalizaciones pueden ser, por ejemplo, halógenos, grupos hidroxilo, grupos epoxi, grupos nitrógeno o grupos que contienen azufre, sin que esta lista pretenda ser exhaustiva.

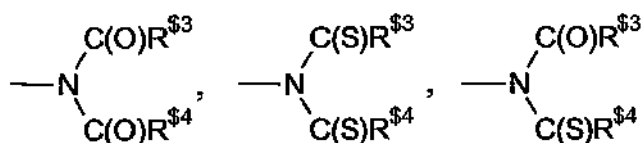


Además, pueden utilizarse tioésteres de estructura general,



especialmente para preparar sistemas asimétricos. A este respecto, R<sup>S1</sup> y R<sup>S2</sup> pueden seleccionarse independientemente entre sí, pudiendo ser R<sup>S1</sup> un resto de uno de los siguientes grupos i) a iv) y R<sup>S2</sup> un resto de uno de los siguientes grupos i) y ii):

- i) alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub>, respectivamente lineales o ramificados; heterociclos de arilo, de fenilo y de bencilo alifáticos y aromáticos;
- ii) -NH<sub>2</sub>, -NH-R<sup>S3</sup>, -NR<sup>S3</sup>R<sup>S4</sup>, -NH-C(O)-R<sup>S3</sup>, -NR<sup>S3</sup>-C(O)-R<sup>S4</sup>, -NH-C(S)-R<sup>S3</sup>, -NR<sup>S3</sup>-C(S)-R<sup>S4</sup>,



- iii) -S-R<sup>S5</sup>, -S-C(S)-R<sup>S5</sup>, pudiendo ser R<sup>S5</sup> un resto de uno de los grupos i) o ii);
- iv) -O-R<sup>S6</sup>, -O-C(O)-R<sup>S6</sup>, pudiendo ser R<sup>S6</sup> un resto de uno de los grupos i) o ii).

Junto con las polimerizaciones que discurren de manera radicalmente controlada se prefieren sistemas iniciadores que contienen adicionalmente otros iniciadores radicales para la polimerización, especialmente azo- o peroxo-iniciadores que forman radicales por descomposición térmica. Sin embargo, en principio son apropiados para ello todos los iniciadores habituales familiares para acrilatos. La producción de radicales centrados en C está descrita en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, pág. 60 y ss. Estos métodos se aplican de manera preferente. Ejemplos de fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Como algunos ejemplos no exclusivos de iniciadores de radicales típicos cabe mencionar en este caso: peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, ciclohexil-sulfonyl acetil-peróxido, peróxido de di-terc.-butilo, azodiisobutironitrilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de terc.-butilo, benzopinacol. En una variante muy preferente, como iniciador radical se usa 1,1'-azo-bis-(ciclohexilnitrilo) (Vazo 88®, empresa DuPont) o 2,2-azo-bis-(2-metilbutannitrilo) (Vazo 67®, empresa DuPont®). Además, también pueden usarse fuentes de radicales que solo liberan radicales por radicación UV.

En el proceso RAFT convencional, la mayoría de las veces solo se polimeriza hasta pequeños grados de conversión (documento WO 98/01478 A1) para realizar distribuciones de pesos moleculares lo más estrechas posible. Sin embargo, por las bajas conversiones, estos polímeros no se pueden utilizar como masas adhesivas sensibles a la presión y especialmente tampoco como adhesivos fusibles sensibles a la presión, puesto que el alto porcentaje de monómeros residuales influye negativamente en las propiedades técnicas de adherencia, los monómeros residuales contaminan el reciclado de disolvente durante el proceso de concentración y las correspondientes cintas autoadhesivas mostrarían un alto comportamiento de desprendimiento de gases.

Como resinas reactivas pueden utilizarse en principio todas las resinas que presentan al menos dos grupos funcionales que están capacitados para reaccionar con el poliacrilato.

Un grupo muy preferente comprende resinas epoxi. El peso molecular de las resinas epoxi varía de 100 g/mol a como máximo 10 000 g/mol para resinas epoxi poliméricas.

Las resinas epoxi comprende, por ejemplo, el producto de reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, el producto de reacción de fenol y formaldehído (resinas de novolaca) y epiclorhidrina, ésteres glicídicos, el producto de reacción de epiclorhidrina y p-aminofenol.

Ejemplos comerciales preferentes son, por ejemplo, Araldite™ 6010, CY-281™, ECN™ 1273, ECN™ 1280, MY 720, RD-2 de la empresa Ciba Geigy, DER™ 331, DER™ 732, DER™ 736, DEN™ 432, DEN™ 438, DEN™ 485 de la empresa Dow Chemical, Epon™ 812, 825, 826, 828, 830, 834, 836, 871, 872, 1001, 1004, 1031 etc. de la empresa Shell Chemical y HPT™ 1071, HPT™ 1079 asimismo de la empresa Shell Chemical.

Ejemplos de resinas epoxi alifáticas comerciales, son, por ejemplo, dióxidos de vinilciclohexano, como ERL-4206, ERL-4221, ERL 4201, ERL-4289 o ERL-0400 de la empresa Union Carbide Corp.

Como resinas de novolaca pueden utilizarse, por ejemplo, Epi-Rez™ 5132 de la empresa Celanese, ESCN-001 de la empresa Sumitomo Chemical, CY-281 de la empresa Ciba Geigy, DEN™ 431, DEN™ 438, Quatrex 5010 de la empresa Dow Chemical, RE 305S de la empresa Nippon Kayaku, Epiclon™ N673 de la empresa DaiNipon Ink Chemistry o Epicote™ 152 de la empresa Shell Chemical.

Además, como resinas reactivas también se pueden utilizar resinas de melamina como, por ejemplo, Cymel™ 327 y 323 de la empresa Cytec.

Además, como resinas reactivas también se pueden utilizar resinas terpenofenólicas como, por ejemplo, NIREZ™ 2019 de la empresa Arizona Chemical.

Además, como resinas reactivas también se pueden utilizar resinas fenólicas como, por ejemplo, YP 50 de la empresa Toto Kasei, PKHC de la empresa Union Carbide Corp. y BKR 2620 de la empresa Showa Union Gosei Corp.

Además, como resinas reactivas también se pueden utilizar poliisocianatos como, por ejemplo, Coronate™ L de la empresa Nippon Polyurethan Ind., Desmodur™ N3300 o Mondur™ 489 de la empresa Bayer.

Para acelerar la reacción entre los dos componentes pueden añadirse reticulantes y acelerantes a la mezcla.

Como acelerantes son apropiados, por ejemplo, imidazoles, obtenibles comercialmente como 2M7, 2E4MN, 2PZ-CN, 2PZ-CNS, P0505, L07N de la empresa Shikoku Chem. Corp. o Curezol 2MZ de la empresa Air Products.

Además, también se pueden utilizar aminas, especialmente aminas terciarias, para la aceleración.

En una forma de realización posible, la masa adhesiva sensible a la presión contiene constituyentes de formulación adicionales como, por ejemplo, cargas, pigmentos, aditivos reológicos, aditivos para mejorar la adhesión, plastificantes, resinas, elastómeros, agentes de protección frente al envejecimiento (antioxidantes),



fotoestabilizadores, absorbentes de UV así como sustancias auxiliares y aditivos como, por ejemplo, agentes desecantes (por ejemplo, zeolitas de tamiz molecular, óxido de calcio), fluidificantes y agentes de nivelación, rociadores (tensioactivos) o catalizadores.

5 Como cargas pueden utilizarse todos los aditivos sólidos finamente molidos como, por ejemplo, creta, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, caolín, sulfato de bario, dióxido de titanio u óxido de calcio. Otros ejemplos son talco, mica, ácido silícico, silicatos u óxido de zinc. También pueden utilizarse mezclas de las sustancias mencionadas.

10 Los pigmentos utilizados pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Se consideran todos los tipos de pigmentos colorantes orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, pigmentos blancos como dióxido de titanio para mejorar la estabilidad frente a la luz y a la radiación UV, así como pigmentos metálicos.

15 Ejemplos de aditivos reológicos son ácidos silícicos pirogénicos, filosilicatos (bentonitas), polvo de poliamida de alto peso molecular o polvo de derivados de aceite de ricino.

Los aditivos para mejorar la adhesión pueden ser, por ejemplo, sustancias del grupo de las poliamidas o silanos.

20 Ejemplos de plastificantes son: ésteres del ácido ftálico, ésteres del ácido trimelítico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido adípico así como otros ésteres de ácidos dicarboxílicos acíclicos, ésteres de ácidos grasos, ésteres de ácidos hidroxicarboxílicos, ésteres de los ácidos alquilsulfónicos del fenol, aceites minerales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, hidrocarburos, cauchos líquidos o semisólidos (por ejemplo, cauchos de nitrilo o de poliisopreno), polímeros líquidos o semisólidos de buteno y/o isobuteno, ésteres del ácido acrílico, poliviniléteres, resinas líquidas y blandas a base de materias primas que también representan la base de resinas de pegajosidad, lanolina y otras ceras, siliconas así como plastificantes poliméricos como, por ejemplo, poliésteres o poliuretanos.

25 Resinas adecuadas son todas las resinas naturales y sintéticas como, por ejemplo, derivados de colofonia (por ejemplo, por desproporción, hidrogenación o esterificación de los derivados resultantes), resinas de cumarona-indeno y de politerpeno, resinas de hidrocarburos alifáticas o aromáticas (resinas de C-5, C-9, (C-5)<sub>2</sub>), resinas mixtas de C-5/C-9, derivados hidrogenados y parcialmente hidrogenados de los tipos mencionados, resinas de estireno o α-metilestireno así como las resinas terpenofenólicas y otras como las especificadas en la enciclopedia Ullmann de química industrial (4.<sup>a</sup> edición), volumen 12, p. 525-555, Weinheim.

30 Elastómeros adecuados son, por ejemplo, caucho de EPDM o de EPM, poliisobutileno, caucho de butilo, acetato de etilenvinilo, copolímeros en bloque hidrogenados de dienos (por ejemplo, mediante hidrogenación de SBR, cSBR, BAN, NBR, SBS, SIS o IR; tales polímeros se conocen, por ejemplo, como SEPS y SEBS).

35 Además, a las masas adhesivas sensibles a la presión también pueden agregarse opcionalmente fotoiniciadores UV. Fotoiniciadores útiles que dan muy buenos resultados son éteres de benzoína como, por ejemplo, benzoinmetiléter y benzoinisopropiléter; acetofenonas sustituidas como, por ejemplo, 2,2-dietoxiacetofenona (disponible como Irgacure 651® de la empresa Ciba Geigy®), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona, α-cetoles sustituidos como, por ejemplo, 2-metoxi-2-hidroxipropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos como, por ejemplo, cloruro de 2-naftilsulfonilo, y oximas fotoactivas como, por ejemplo, 1-fenil-1,2-propanodion-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

40 Los fotoiniciadores anteriormente mencionados y otros también utilizables, así como los del tipo Norrish I o Norrish II, pueden contener los siguientes restos: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoilfosfinóxido, metiltiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoína, tioxantona, hexarilbisimidazol, triazina o fluorenona, pudiendo estar sustituido cada uno de estos restos adicionalmente con uno o varios átomos de halógeno y/o con uno o varios grupos alquiloxi y/o con uno o varios grupos amino o grupos hidroxilo. Se proporciona una visión de conjunto representativa en Fouassier: «Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications», editorial Hanser, Múnich, 1995. De manera complementaria, puede consultarse a Carroy *et al.* en «Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints», Oidring (ed.), 1994, SITA, Londres.

45 Las funcionalidades de los componentes que reaccionan entre sí deben elegirse de manera que al menos uno de los dos componentes tenga una funcionalidad superior a dos, de manera que pueda producirse una reticulación o alargamiento de cadena.

50 Las masas adhesivas pueden aplicarse directamente, en el proceso de transferencia indirecto, por coextrusión con el soporte, sobre la masa fundida. Una forma de aplicación especialmente preferente es el recubrimiento sobre un papel separador o un revestimiento de proceso.

Para ello, se recubre con la masa adhesiva pastosa o líquida, aún no curada, con la ayuda de la técnica de mezclado de dos componentes, en el grosor de capa deseado.

65 A continuación, se realiza el curado o reticulación de la masa adhesiva sensible a la presión pasando por el canal de secado a una temperatura entre la temperatura ambiente y 130 °C, dependiendo de la formulación seleccionada, de

los grupos funcionales así como, dado el caso, de la aceleración o cantidad de catalizador.

En principio, también es posible reticular adicionalmente las masas adhesivas sensibles a la presión con haces de electrones. Dispositivos de irradiación típicos que pueden utilizarse son sistemas de cátodo lineal, sistemas de barrido o sistemas de cátodo segmentado, siempre que se trate de aceleradores de haces de electrones. Una descripción detallada del estado de la técnica y de los parámetros de procedimiento más importantes se encuentra en Skelhorne, Electron Beam Processing, en «Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, Londres. Las tensiones de aceleración típicas se encuentran en el intervalo entre 50 kV y 500 kV, preferentemente entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de dispersión aplicadas oscilan entre 5 y 150 kGy, especialmente entre 20 y 100 kGy.

Para la reticulación UV opcional, se irradia mediante radiación ultravioleta de onda corta en un intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nm, según el fotoiniciador UV usado, especialmente usando lámparas de mercurio de alta o media presión con una potencia de 80 a 240 W/cm La intensidad de radiación se adapta al respectivo rendimiento cuántico del fotoiniciador UV y al grado de reticulación que va a ajustarse.

La cinta adhesiva de transferencia así preparada puede enrollarse de esta forma o laminarse para dar lugar a un material de soporte.

Como materiales de soporte para la masa adhesiva, por ejemplo, para cintas adhesivas, se usan los materiales familiares y habituales para el experto, como láminas (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC, poliimida), materiales no tejidos, espumas, tejidos y láminas de tejido y láminas metálicas.

De este modo, pueden prepararse cintas adhesivas de uno o dos lados.

A continuación, se explica en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención mediante ejemplos.

Ejemplos

### MÉTODOS DE ENSAYO

#### Ensayo de fuerza de adherencia a 180° (Ensayo A)

Una tira de 20 mm de ancho de una cinta adhesiva, que constaba de una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato aplicada sobre poliéster como capa, se aplicó sobre una placa de acero. Las tiras se presionaron sobre el sustrato dos veces con un peso de 2 kg. Inmediatamente después, la cinta adhesiva se extrajo del sustrato con 300 mm/min y un ángulo de 180°. La placa de acero se lavó dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de medición están indicados en N/cm y están promediados por tres mediciones. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

#### Resistencia al cizallamiento (Ensayo B)

Una tira de 13 mm de ancho de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa, que se lavó tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación ascendió a 20 mm \* 13 mm (longitud \* anchura). A continuación, la cinta adhesiva se presionó cuatro veces sobre el soporte de acero con presión de contacto de 2 kg. Se fijó un peso de 1 kg a la cinta adhesiva a temperatura ambiente. Los tiempos de estabilidad de cizallamiento medidos están indicados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones. Las cintas adhesivas con una resistencia al cizallamiento mayor de 250 minutos se pueden utilizar industrialmente.

#### Cromatografía por permeación de gel (GPC) (Ensayo C)

La determinación del peso molecular  $M_w$  medio y de la polidispersidad PD se realizó por la empresa Polymer Standards Service en Mainz. Como eluyente se utilizó THF con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realizó a 25 °C. Como precolumna se usó PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se utilizaron las columnas PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> así como 10<sup>5</sup> y 10<sup>6</sup> con respectivamente ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de muestra ascendió a 4 g/l, el caudal ascendió a 1,0 ml por minuto. Se midió con los estándares de PMMA.

#### Preparación del nitróxido la (2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexan-3-nitróxido):

Se procedió de manera análoga a las instrucciones de ensayo de la Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999.

Preparación de la alcoxiamina IIa (2,2,5-trimetil-3-(1-feniletoksi)-4-fenil-3-aza-hexano):

Se procedió de manera análoga a las instrucciones de ensayo de la Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999.

5

Realización general de las polimerizaciones controladas por nitróxido:

Una mezcla de la alcoxiamina IIa, el nitróxido Ia (5 % en moles con respecto a la alcoxiamina IIa) y el 2,5 % en moles de Vazo 88™ (el 2,5 % en moles con respecto a la alcoxiamina IIa) se mezclan con los monómeros (solución al 85 % de xileno), se desgasifica varias veces y a continuación se calienta a 125 °C bajo atmósfera de argón. El tiempo de reacción asciende a 24 h. La determinación del peso molecular y la polidispersidad se realizó mediante GPC.

10

Preparación de los poliacrilatos

15 Poliacrilato 1:

Se utilizaron 28 g de ácido acrílico, 292 g acrilato de 2-etilhexilo y 40 g de acilato de metilo. Como iniciadores y reguladores se agregaron 325 mg de alcoxiamina (IIa), 11 mg de nitróxido (Ia) y 12 mg de Vazo 88™ (empresa DuPont). La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a las instrucciones general para polimerizaciones controladas por nitróxido.

20

Poliacrilato 2:

Se utilizaron 28 g de ácido acrílico, 20 g de acrilato de metilo, 20 g de estireno y 332 g de acrilato de 2-etilhexilo. Como iniciadores y reguladores se agregaron 325 mg de alcoxiamina (IIa), 11 mg de nitróxido (Ia) y 12 mg de Vazo 88™ (empresa DuPont). La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a las instrucciones general para polimerizaciones controladas por nitróxido.

25

Poliacrilato 3:

Se utilizaron 40 g de acrilato de hidroxietilo, 80 g de acrilato de metilo y 280 g de acrilato de 2-etilhexilo. Como iniciadores y reguladores se agregaron 325 mg de alcoxiamina (IIa), 11 mg de nitróxido (Ia) y 12 mg de Vazo 88™ (empresa DuPont). La polimerización se llevó a cabo de manera análoga a las instrucciones general para polimerizaciones controladas por nitróxido.

30

35

Preparación de las capas adhesivas

Para los ejemplos indicados, los recubrimientos se realizaron sobre una instalación de recubrimiento de laboratorio de la empresa Pagendam. La anchura de banda ascendió a 50 cm. La anchura de hueco de recubrimiento pudo ajustarse de manera variable entre 0 y 1 cm. La longitud del canal de calentamiento ascendió aproximadamente a 20 m. La temperatura en el canal de calentamiento pudo distribuirse en cuatro zonas y pudo seleccionarse libremente en cada caso entre temperatura ambiente y 120 °C.

40

Se usó una instalación de mezclado y dosificación de varios componentes de la empresa Spritztechnik-EMC. El sistema de mezcla era dinámico. El cabezal mezclador estaba concebido para dos componentes líquidos y uno gaseoso. El rotor mezclador tenía un número de revoluciones variable hasta como máximo unas 5000 rpm. En el caso de las bombas de dosificación de esta instalación, se trataba de bombas de engranajes con una capacidad volumétrica de como máximo unos 2 l/min.

45

50

Los dos componentes se introducen en el agregado de mezcla en estado calentado para reducir la viscosidad de flujo de o de las resinas así como del poliacrilato.

A continuación, se representan 5 formulaciones para la preparación de masas adhesivas sensibles a la presión según el procedimiento de acuerdo con la invención, estando indicada bajo cada componente la masa en la que se ha introducido en el mezclador.

55

Rütapox™ 161: Resina epoxi de la empresa Bakelite AG a base de bisfenol A

Desmodur™ L75: isocianato multifuncional de la empresa Bayer AG

60 Ejemplo 1

Poliacrilato 1 10,0 kg

Rütapox™ 161 1,2 kg

Ejemplo 2

65 Poliacrilato 2 10,0 kg

Rütapox™ 161 1,2 kg

Ejemplo 3

Poliacrilato 3 10,0 kg  
Desmodur™ L75 0,3 kg

5 Ejemplo 4

Poliacrilato 1 10,0 kg  
Rütapox™ 161 0,6 kg

Ejemplo 5

10 Poliacrilato 2 10,0 kg  
Rütapox™ 161 0,6 kg

Procedimiento de preparación general para cintas adhesivas sensibles a la presión

15 Los poliacrilatos (1 a 3) se extienden tras la dosificación de la resina sobre una instalación de recubrimiento de uso comercial sobre papel siliconado por ambos lados de uso comercial para dar lugar a una tira de 50 µm de grosor, pasando por el canal de secado a una temperatura de temperatura ambiente a 140 °C y un tiempo de permanencia de 10 a 30 minutos para dar lugar a una masa adhesiva sensible a la presión.

20 Resultados:

Los poliacrilatos preparados en los procedimientos de acuerdo con la invención anteriormente descritos se prueban como masas adhesivas sensibles a la presión. Para la evaluación, se determinó la resistencia al cizallamiento de los Ejemplos 1 a 5 y se midió la fuerza de adherencia. Se procedió correspondientemente a los métodos de ensayo A y B.  
25 Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Método de ensayo A Fuerza de adherencia acero (N/cm)	Método de ensayo B Resistencia al cizallamiento (min)
1	3,2	+ 10000
2	3,0	+ 10000
3	4,1	1250
4	4,0	480
5	3,7	895

La indicación «+ 10 000» debería expresar que el ensayo se interrumpe tras 10 000 minutos.

30 Los valores de medición prueban que los ejemplos que se han preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención poseen propiedades adhesivas sensibles a la presión.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de adhesivos fusibles, sensibles a la presión, de acrilato, que comprende las etapas
- 5 (a) poner a disposición un poliacrilato adhesivo sensible a la presión y una resina reactiva di- o polifuncional, presentando el poliacrilato adhesivo sensible a la presión al menos un grupo funcional que lo capacita para reaccionar con la resina reactiva di- o polifuncional;
- 10 (b) preparar una mezcla, que comprende el poliacrilato adhesivo sensible a la presión y la resina reactiva di- o polifuncional, por el mezclado del poliacrilato adhesivo sensible a la presión en la masa fundida con la resina reactiva di- o polifuncional;
- (c) aplicar la mezcla como recubrimiento sobre un material de soporte; y
- (d) curar térmicamente la mezcla sobre el material de soporte,
- 15 caracterizado por que el poliacrilato adhesivo sensible a la presión se forma a partir de una composición de comonómeros que comprende
- (a1) del 75 al 98 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$  y representando  $\text{R}_2$  una cadena de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono;
- 20 (a2) del 0 al 10 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOH})$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ ;
- (a3) del 0 al 5 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales de reticulación por UV;
- 25 (a4) del 0 al 20 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales que están capacitados para reaccionar con las resinas reactivas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el poliacrilato adhesivo sensible a la presión se forma a partir de una composición de comonómeros que comprende
- 30 (a1) del 86 al 90 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$  y representando  $\text{R}_2$  una cadena de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono;
- (a2) del 4 al 6 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de Fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOH})$ , representando  $\text{R}_1$  H o  $\text{CH}_3$ ;
- 35 (a3) del 0,5 al 1,5 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales de reticulación por UV; y
- (a4) del 0 al 20 % en peso de monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales que están capacitados para reaccionar con las resinas reactivas.
- 40 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la resina reactiva bi- o multifuncional está seleccionada del grupo que comprende resinas epoxi, resinas de novolaca, resinas de melamina, resinas de terpeno-fenol, resinas fenólicas y poliisocianatos.
- 45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa (b) se realiza en un cabezal mezclador estático de un mezclador.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla en la etapa (c) se recubre sobre el material de soporte a través de una tobera, una rasqueta o un molino de cilindros.
- 50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de soporte se mueve a una velocidad constante durante el recubrimiento con la mezcla.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de soporte recubierto con la mezcla se guía por un canal de calentamiento para el curado térmico.
- 55 8. Uso de un adhesivo fusible, sensible a la presión, de acrilato preparado según una de las reivindicaciones anteriores como cinta adhesiva.
- 60 9. Uso de un adhesivo fusible, sensible a la presión, de acrilato preparado según una de las reivindicaciones anteriores para una cinta adhesiva.