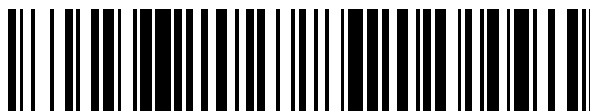


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 092**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08F 8/48 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069288**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12769401 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2780378**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de masas adhesivas de poliacrilato incoloras con distribución estrecha de masa molar**

30 Prioridad:

16.11.2011 DE 102011086502

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

07.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PRENZEL, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 641 092 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 masas adhesivas de poliacrilato incoloras con distribución estrecha de masa molar

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de masas autoadhesivas de poliacrilato incoloras con distribución estrecha de masa molar mediante polimerización por radicales, así como productos, que se preparan con estas masas adhesivas.

10 Para aplicaciones industriales de cinta autoadhesiva se emplean con mucha frecuencia masas autoadhesivas de poliacrilato. Los poliacrilatos presentan diversas ventajas con respecto a otros elastómeros. Son muy estables respecto a la luz UV, oxígeno y ozono. Las masas adhesivas de caucho natural y sintético contienen en la mayoría de los casos enlaces dobles, que hacen frágiles a estas masas adhesivas frente a las influencias medio ambientales anteriormente mencionadas. Una ventaja adicional de poliacrilatos es su transparencia y su capacidad operativa en un intervalo de temperatura relativamente amplio.

15 Las masas autoadhesivas de poliacrilato se preparan por regla general en solución mediante polimerización por radicales libre. Los poliacrilatos se recubren generalmente en solución por encima de una viga de retallos sobre el material de soporte correspondiente y a continuación se seca. Para el aumento de la cohesión el polímero por regla general se reticula. El curado transcurre de manera térmica mediante reticulación UV (radiación ultravioleta) o mediante curado (ES: radiación de electrones). El proceso descrito es relativamente costoso y sospechoso desde el punto de vista ecológico dado que el disolvente por regla general no se recicla y un consumo elevado de disolventes orgánicos supone una carga elevada para el medio ambiente.

20 Además es muy complicado preparar bandas autoadhesivas sin burbujas con aplicación de masa elevada.

El proceso de fundido en caliente (proceso hotmelt) supone una mejora de estas desventajas. En este caso el adhesivo de contacto se aplica en la masa fundida sobre el material de soporte.

30 Sin embargo a esta nueva técnica están unidas también limitaciones. Antes del revestimiento a la masa de adhesivo de contacto se le extrae el disolvente en una extrusora de secado. El proceso de secado está unido a una temperatura relativamente alta y efecto de cizallamiento de modo que especialmente masas autoadhesivas de poliacrilato de alto peso molecular se deterioran en gran medida. Las masas autoadhesivas de acrilato se gelifican o el porcentaje de bajo peso molecular se enriquece en gran medida mediante disminución de peso molecular. Ambos efectos no son deseados dado que son desventajoso para la aplicación. La masa adhesiva o bien no deja revestirse más o las propiedades adhesivas de la masa de adhesivo de contacto se modifican dado que por ejemplo al actuar una fuerza de cizallamiento sobre la masa adhesiva las partes de bajo peso molecular actúan como deslizantes y de esta manera llevan a un deterioro prematuro de la masa adhesiva.

40 Una solución para la reducción de estas desventajas la ofrecen masas adhesivas de poliacrilato con peso molecular medio bajo y distribución de peso molecular estrecha. En este caso el porcentaje de moléculas de bajo peso molecular y de alto peso molecular en el polímero se reduce intensamente mediante el proceso de polimerización.

45 Mediante la supresión de las partes de alto peso molecular disminuye la viscosidad de fluido, y la masa muestra una tendencia menor a la gelificación. Al rebajar el porcentaje de bajo peso molecular disminuye el número de oligómeros que disminuyen la resistencia al cizallamiento de la masa de adhesivo de contacto.

50 Para la preparación de masas autoadhesivas de bajo peso molecular son adecuados diferentes métodos de polimerización. El estado de la técnica es la utilización de reguladores, como por ejemplo de alcoholes o tioles. Estos reguladores reducen el peso molecular, pero ensanchan la distribución de peso molecular.

55 Como un método de polimerización adicional controlado se utiliza la polimerización ATRP radicalica por transferencia de átomo, utilizándose preferiblemente halogenuros secundarios o terciarios monofuncionales o difuncionales y determinados complejos de metales para la abstracción del o de los halogenuros. En general sin embargo los catalizadores de metal utilizados influyen negativamente (gelificación, esterificación) como efecto secundario en el envejecimiento de las masas autoadhesivas. Además la mayoría de catalizadores de metal son venenosos, tiñen la masa adhesiva y pueden eliminarse del polímero solamente mediante precipitaciones complicadas.

60 Otros procedimientos de polimerización por radicales controlada usan como iniciador por ejemplo un compuesto de la fórmula R'R"N-O-X, en la que X representa una especie radical libre que puede polimerizar monómeros insaturados, compuestos radicales muy especiales, como por ejemplo nitróxidos que contienen fósforo o nitroxilos especiales que se basan en imidazolidina, morfolinás, piperazinonas o piperazindionas. Sin embargo las reacciones presentan en general bajos índices de rendimiento, en particular en la polimerización de acrilatos que lleva solamente a rendimientos y pesos moleculares muy bajos, y/o se requieren temperaturas más elevadas para desplazar el equilibrio entre la especie radical "dormida" y la activa hacia el lado de la activa y para aumentar por

tanto la velocidad de reacción neta. La selección de los disolventes por tanto está limitada más bien a disolventes de alto punto de ebullición. Un procedimiento adecuado para la preparación de polímeros de distribución estrecha es el proceso denominado RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible), descrito por ejemplo en los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1. el proceso descrito en el mismo no es adecuado sin más para la preparación de masas autoadhesivas, dado que los rendimientos alcanzados son muy bajos y el peso molecular medio de los polímeros preparados es demasiado bajo para masas autoadhesivas, en particular a base de acrilato. Los polímeros generados de tal manera no pueden utilizarse por lo tanto como masas autoadhesivas de acrilato.

Los perfeccionamientos de este proceso mediante la introducción de tioésteres o tritiocarbonatos son objeto de investigación. De este modo el documento EP 1 626 994 A1 describe reguladores RAFT mejorados con los que podían prepararse masas autoadhesivas de poliacrilato para revestimientos Hotmelt. El proceso RAFT presenta notables ventajas respecto a la polimerización ATRP y la polimerización controlada por nitroxilo, dado que no tiene que asumirse ningún descenso de la velocidad de reacción, no tienen que utilizarse catalizadores cargos y parcialmente inestables y los reguladores RAFT pueden emplearse de manera universal.

No obstante las masas autoadhesivas de acrilato generalmente obtenidas mediante reactivos RAFT de este tipo que contienen azufre para muchos campos de aplicación presentan desventajas. En efecto los polímeros preparados con reguladores RAFT, en particular masas adhesivas (de contacto), presentan estructuras de polímero y polidispersidades muy definidas y por lo tanto pueden ajustarse muy bien por tanto con respecto a sus propiedades adhesivas. Sin embargo, la naturaleza de los reguladores RAFT, debido a los centros cromóforos de los grupos funcionales (que presentan en particular átomos de azufre, dado el caso enlaces dobles que contienen átomos de oxígeno o de hidrógeno) trae consigo que los polímeros obtenidos por regla general se tiñan de amarillo a marrón de manera relativamente intensa, lo cual no es tolerable para un gran número de aplicaciones en el campo de las cintas adhesivas. Además los fragmentos de azufre condicionados por la preparación en los polímeros, productos secundarios y residuos de regulador pueden presentar un olor desagradable y habitualmente a su vez están teñidos.

El tratado "Synthesis of Comb Polymers via Grafting-Onto Macromolecules Bearing Pendant Diene Groups via Hetero-Diels-Alder-RAFT Click Concept" (Bousquet, Barner-Kowollik, Stenzel; Journal of Polymers Science Part A: Polymers Chemistry, 48, N.º. 8 (2010), páginas 1773 - 1781) describe el uso de reacciones de Diels-Alder para la síntesis de polímeros de peine. Las masas autoadhesivas no se mencionan aquí, en particular tampoco se dan indicaciones para la preparación de masas autoadhesivas esencialmente no decoloradas.

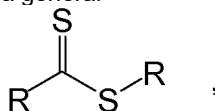
Las reacciones de Diels-Alder unidas a masas adhesivas las describe por ejemplo el documento WO 2011/101175, concretamente una formulación conmutable mediante reacción de Diels-Alder o hetero-Diels-Alder que contiene un componente con dos enlaces dobles dienófilos así como un compuesto con dos funcionalidades de dieno, siendo al menos uno de estos componentes un polímero; la formulación puede emplearse entre otros como sustancia adhesiva.

El objetivo de la invención es por tanto facilitar un procedimiento de polimerización correspondiente, por el cual se permitan prepararse masas adhesivas de poliacrilato con una distribución de masa molar estrecha, que sin embargo no presente, o solamente en dimensión reducida, las desventajas del estado de la técnica mencionado. Como desventajas esenciales han de mencionarse la lenta velocidad de reacción de la polimerización ATRP y de la polimerización controlada por nitroxilo como también el olor y el color de los reguladores RAFT.

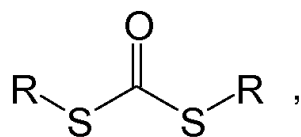
Sorprendentemente se descubrió que mediante la combinación de un proceso RAFT con adición subsiguiente de un compuesto de dieno tras finalizar la polimerización se obtuvieron sistemas de masas autoadhesivas de poliacrilato que son casi incoloras e inoloras y en su preparación no obstante pudieron aprovecharse las ventajas del proceso RAFT, concretamente la alta velocidad de reacción y la distribución de masa molar estrecha.

Por tanto la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de masas autoadhesivas a base de acrilato en la que pueden prepararse polímeros a base de acrilato, llevándose a cabo inicialmente una reacción de polimerización por radicales controlada de un modelo de reacción que comprende al menos un monómero a base de acrilato es decir de un monómero a base de acrilato o de una mezcla de monómeros que contiene al menos un monómero a base de acrilato en cada caso habitualmente en presencia de disolventes, en presencia al menos al menos de una sustancia reguladora con un grupo funcional S-C=X, llevándose a cabo X = S, O o N, estando seleccionada la sustancia reguladora del grupo que comprende

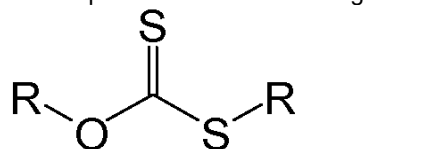
ditiocarbonatos, es decir compuestos de la estructura general



ditiocarbonatos, y concretamente tanto ditiocarbonatos sustituidos S,S', es decir compuestos de la estructura general

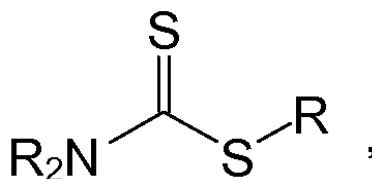


como xantatos (ditiocarbonatos sustituidos O,S), es decir compuestos de la estructura general



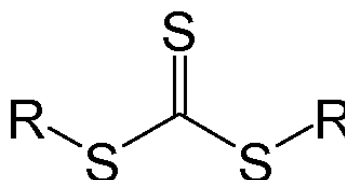
5

ditiocarbamatos, es decir compuestos de la estructura general



10

tritiocarbonatos, es decir compuestos de la estructura general



e

imido-ditio-carbonatos, es decir compuestos de la estructura general

15



representando R citado anteriormente restos orgánicos seleccionados de manera general e independiente entre sí o dado el caso también restos inorgánicos (los miembros del grupo mencionado de sustancias reguladoras se denominan en el marco de este documento también "reguladores RAFT" o reguladores de polimerización).

20

En este caso la pluralidad de las moléculas de sustancia reguladora, en particular casi todas las moléculas de sustancia reguladora se incorporan en las cadenas de polímeros originadas de tal manera que la cadena de polímero respectiva al menos presenta un grupo funcional de un regulador incorporado en la misma. Según la invención - preferiblemente tras finalizar la reacción de polimerización - al menos un compuesto químico, que presenta al menos dos enlaces dobles conjugados (en lo sucesivo este compuesto químico se denomina "dieno conjugado"), se lleva al contacto con los polímeros obtenidos de esta manera, de modo que entre los enlaces dobles C=X (con X = S, O o N) de los grupos funcionales incorporados en las cadenas de polímero S-C=X y los enlaces dobles conjugados del dieno conjugado provocan reacciones de hetero Diels-Alder, por lo que en particular los centros cromóforos reaccionan y tiene lugar una decoloración.

25

30

Cuando en el marco de este documento se habla de "un compuesto químico" o "de una sustancia química" - como por ejemplo también un monómero, un regulador, al menos de una sustancia reguladora, un iniciador o similar - entonces con ello no se refiere a la molécula individual, sino al tipo de este compuesto químico o sustancia, es decir al grupo respectivo de moléculas idénticas. Siempre que se refiera a la molécula individual se habla de la molécula de la sustancia química correspondiente (es decir por ejemplo de un molécula-monómero, una molécula-regulador, una molécula-sustancia reguladora o una molécula-iniciador). Por consiguiente la expresión "varios compuestos químico" (por ejemplo también varios monómeros, varios reguladores etcétera) significa varios grupos en cada caso de moléculas idénticas (por ejemplo "varios monómeros" significa varios grupos de moléculas-monómero idénticas en cada caso en el grupo respectivo, diferenciándose las moléculas-monómero entre los grupos respectivos; "varios reguladores" significan varios grupos en cada caso de moléculas-regulador idénticas en el grupo respectivo,

35

40

diferenciándose las moléculas de regulador entre los grupos respectivos; etc.). Si en cambio se habla de un grupo funcional con ello se refiere, siempre y cuando no esté representado en detalle lo contrario, al grupo funcional individual.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la preparación de polímeros de acrilato bien definidos que se utilizan según la invención como masas autoadhesivas o se procesan adicionalmente para dar lugar a estas.

10 Por el término "masa de adhesivo de contacto" (PSA; en inglés: "pressure sensitive adhesives") se entiende como es habitual tales masas de polímero viscoelásticas que - dado el caso mediante adición de aditivos adecuada con componentes adicionales, como por ejemplo resinas adhesivas - a la temperatura de aplicación (siempre que no esté definido otra cosa, a temperatura ambiente) son pegajosas de manera duradera y adherentes de manera permanente y se adhieren a un gran número de superficies al contacto, en particular se adhieren inmediatamente (presentan el denominado "tack" [también denominada pegajosidad o pegajosidad al tacto]. Tienen la capacidad de humedecer de manera suficiente ya a la temperatura de aplicación sin una activación mediante disolvente o mediante calor - dado el caso bajo la influencia de una presión más o menos alta - un sustrato que va a pegarse para que con ello entre la masa y el sustrato puedan configurarse interacciones suficientes para la adhesión.

20 La polimerización se inicia de manera ventajosa mediante uno o varios o iniciadores radicálicos. Como iniciadores radicálicos para la polimerización son adecuados en particular iniciadores que se desintegran térmicamente, especialmente azo iniciadores o de peróxido de formación de radicales. El o los iniciadores se añaden preferiblemente antes y/o en el transcurso de la polimerización. Preferiblemente se realiza una iniciación múltiple en la que se realiza en la que una primera adición de iniciador se realiza delante o al comienzo de la polimerización y en la que en el transcurso de la polimerización se realiza al menos una adición de iniciador; realizándose de manera ventajosa la adición de iniciadores adicionales en al menos dos etapas de procedimiento. En este caso en cada etapa de adición puede utilizarse el iniciador utilizado en primer lugar, un iniciador ya utilizado anteriormente o otro iniciador. En principio son adecuados todos los iniciadores habituales conocidos para acrilatos.

25 Ejemplos para fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, como algunos ejemplos no excluyentes para iniciadores de radicales típicos han de mencionarse en este caso peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexano, diterbutilperóxido, azo-bis-(isobutironitrilo), peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato bis(4-terc-butilciclohexil) (Perkadox® 16 de la empresa Akzo Nobel), tert-butilperoctoato, benzopinacol. En una configuración muy preferida se emplean como iniciadores radicálicos 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) (Vazo 67® de la empresa DuPont) y/o 1,1'-azo-bis-(ciclohexanocarbonitrilo) (Vazo 88® de la empresa DuPont).

35 Además pueden emplearse también fuentes de radicales que solamente bajo radiación con luz UV liberan radicales.

40 Para la iniciación de la polimerización es esencial para iniciadores de descomposición térmica el aporte de calor. La polimerización puede iniciarse para iniciadores de descomposición térmica en particular mediante calentamiento a 50 a 160 °C, según el tipo de iniciador. Para la utilización de iniciadores UV se irradia con luz UV de la longitud de onda adecuada. Esta reacción puede llevarse a cabo en particular en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C.

45 En un desarrollo ventajoso del procedimiento se lleva a cabo la polimerización - en particular mediante presencia de al menos de un iniciador de radicales - con al menos un ditioéster o un tritiocarbonato como reguladores de polimerización. En una variante preferente del procedimiento inventivo se utilizan como reguladores RAFT compuestos de la siguiente fórmula estructural general



- 50 Estando seleccionados Q y R¹ independientes entre sí y siendo Q preferiblemente un resto de uno de los grupos a) a n) y R¹ preferiblemente un resto de uno de los grupos a), c) a f) o h):

- 55 a) restos alquilo C₁- a C₁₈ ramificados y no ramificado, restos alquenoilo C₃-a C₁₈ ramificados y no ramificados, restos alquínulos C₃-a C₁₈ ramificados y no ramificados
 b) restos etenilo y etinilo
 c) restos arilo no condensados y condensados, especialmente restos arilo C₆- a C₁₈, en particular restos fenilo no sustituidos o sustituidos, restos bencilo no sustituidos o sustituidos
 d) restos heterocíclicos alifáticos, en particular restos cicloalquilo C₃- a C₁₂
 e) restos heterocíclicos aromáticos
 60 f) restos sustituidos del grupo a), en particular

f1) restos del grupo a) sustituidos en cada caso mediante al menos un grupo OH, un átomo de halógeno o un silil éter,

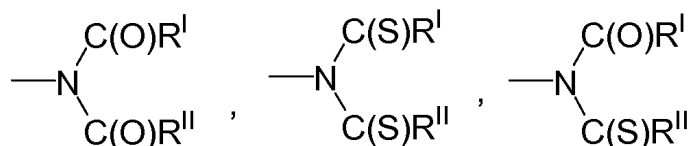
f2) restos del grupo a) sustituidos en cada caso mediante al menos un grupo éster, amino, carbonato, ciano, isociano y/o epóxido y/o con azufre,

g) restos sustituidos del grupo a), en particular

5 g1) restos del grupo b) sustituidos en cada caso mediante al menos un grupo OH, un átomo de halógeno o un silil éter,

g2) restos del grupo b) sustituidos en cada caso mediante al menos un grupo éster, amino, carbonato, ciano, isociano y/o epóxido y/o con azufre,

10 h) $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^I$, $-\text{NR}^I\text{R}^{\text{II}}$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^I$, $-\text{NR}^I-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{\text{II}}$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{R}^I$, $-\text{NR}^I-\text{C}(\text{S})-\text{R}^{\text{II}}$,



15 siendo R^I y R^{II} restos seleccionados independientes entre sí de los grupos a) a g)

i) $-\text{S}-\text{R}^I$, $-\text{S}-\text{C}(\text{S})-\text{R}^I$, siendo R^I un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

k) $-\text{O}-\text{R}^I$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^I$, siendo R^I un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

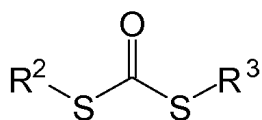
l) restos que contienen grupos fosfatos, en particular $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{\text{III}})(\text{OR}^{\text{IV}})$, siendo R^{III} y R^{IV} idénticos o restos seleccionados independientes entre sí de los grupos a) a g),

20 m) restos hetero-alkilo C_2 a C_{18} con al menos un átomo O y/o al menos un grupo NR^I en la cadena de carbono, siendo R^I un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

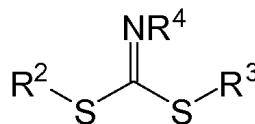
n) hidrógeno.

25 Las enumeraciones de sustituyentes mencionadas sirven solamente como ejemplos para los grupos de compuestos respectivos y no poseen ninguna pretensión de completitud.

Además también son adecuados compuestos de los tipos siguientes



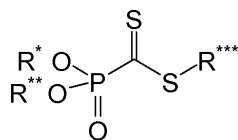
(II)



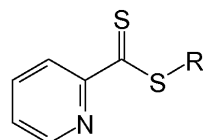
(III)

30 como reguladores de polimerización, estando R^2 , R^3 y R^4 seleccionados independientes entre sí de los grupos a) a m).

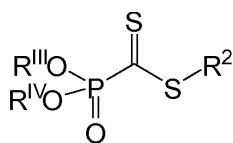
35 En un modo de proceder especialmente preferido de acuerdo con la invención se utilizan los siguientes compuestos



y/o

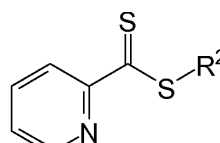


40 como reguladores de polimerización, representando R^* , R^{**} y R^{***} restos orgánicos seleccionados de manera general e independiente entre sí o dado el caso también restos inorgánicos; en particular estos reguladores se utilizan en forma de los compuestos



(IV)

o



(V)

45 estando definidos R^2 , R^{III} y R^{IV} como anteriormente.

De manera ventajosa muy ventajosa la cantidad de los reguladores RAFT está seleccionada de tal manera que se utiliza en suma con un porcentaje en peso (total) de 0,001 % - 5 %, en particular de 0,025 % a 0,25 %, con respecto a los monómeros.

- 5 Además en el sentido inventivo es muy favorable, cuando la relación molar de iniciador de radicales añadido en primer lugar (primera etapa de adición) a la cantidad de todos los reguladores RAFT se sitúa en el intervalo de 50 : 1 a 1 : 1, en particular entre 10 : 1 y 2 : 1.

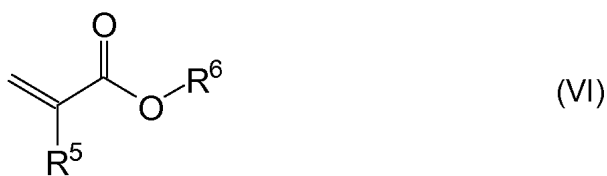
10 El procedimiento es adecuado de manera especialmente extraordinaria para la preparación de polímeros a base de acrilato es decir tales polímeros, que en parte, en particular en su mayor parte (es decir a más del 50 % en peso) pueden atribuirse a ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico como monómeros (en lo sucesivo denominados conjuntamente "monómeros acrílicos") (siempre que en el marco de este documento en general se hable de "acrílico.." o "acrilato.." han de estar incluidos en el mismo los derivados sustituidos por metilo correspondientes, es decir los compuestos de metacrilato siempre y cuando esto no esté representado de otra forma con detalle). Igualmente la expresión "(met)acril..." comprende los compuestos acrílicos correspondientes y los compuestos metacrílicos correspondientes.

15 El procedimiento es especialmente adecuado para la preparación de masas autoadhesivas de acrilato. Las masas autoadhesivas se componen habitualmente de un componente de polímero, también denominado componente de polímero de base que puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de polímeros (homopolímeros y/o copolímeros). La composición del componente de polímero puede seleccionarse según propiedades deseadas de la masa de adhesivo de contacto. Habitualmente al componente de polímero de base se le agregan aditivos adicionales en parte en un volumen considerable para obtener las propiedades deseadas del producto final (de la masa de adhesivo de contacto). Con frecuencia se humedecen masas autoadhesivas para provocar una cohesión suficiente.

20 Según la invención de manera ventajosa se parte de un modelo de reacción, en particular de una mezcla de monómeros en el que se presentan compuestos etilénicamente insaturados, en particular de ácido (met)acrílico y/o sus derivados, polimerizándose estos mediante la utilización de reguladores RAFT radicalmente mediante un proceso RAFT.

25 El componente de polímero de la masa autoadhesiva de poliacrilato comprende de manera ventajosa uno o varios poliacrilatos, que pueden obtenerse en cada caso mediante (co)polimerización de

- 35 (a1) 70 a 100 % en peso de éster del ácido acrílico y/o éster del ácido metacrílico y/o sus ácidos libres con la fórmula



- 40 representando $\text{R}^5 = \text{H}$ y/o CH_3 y $\text{R}^6 = \text{H}$ y/o cadenas de alquilo con 1 a 30 átomos, con (a2) 0 a 30 % en peso monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales.

Los datos de peso se refieren al poliacrilato respectivo.

- 45 Este poliacrilato puede o estos poliacrilatos pueden representar el componente de polímero de base de la masa de adhesivo de contacto, pero también pueden estar mezclados con otros polímeros (polímeros de acrilato u otros polímeros) para dar lugar al componente de polímero de base.

50 El componente de polímero se selecciona de manera particularmente ventajosa de tal modo que el contenido total de monómeros de acrilato asciende de 40 a 100 % en peso, de manera especialmente preferible de 50 a 100 % en peso.

- 55 Preferiblemente para los monómeros (a1) se utilizan ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con grupos alquilo con 1 a 14 átomos C. Estos monómeros acrílicos pueden seleccionarse por ejemplo y de manera ventajosa de la siguiente lista, que comprende acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estireno, metacrilato de estireno, acrilato de behenilo, y sus isómeros modificados, como p.ej. 2-etilhexilo acrilato. Otras clases de compuesto que van a utilizarse que pueden agregarse igualmente en pequeñas cantidades mediante (a1) son metacrilatos de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilatos de isobornilo.

A modo de ejemplo y de manera preferida se emplean monómeros para (a2) de la siguiente lista que comprende anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de terc-butilfenilo, metacrilato de terc-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietiloaminoetilo, acrilato de dietiloaminoetilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, alil alcohol, ácido itacónico, acrilamida y ciano metacrilato de etilo, ciano acrilato de etilo, 6-hidroxihexilmetacrilato, N-terc-butilacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido β -acriloloxipropionico, ácido tricloroacrilico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilico, ácido 4-vinilbenzoico, siendo esta enumeración no concluyente.

De manera igualmente preferible para los componentes (a2) se utilizan compuestos de vinilo, basándose los núcleos aromáticos preferiblemente en elementos constructivos C4 a C18, pero también pueden contener heteroátomos. Ejemplos especialmente preferidos son estireno, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metil estireno y 3,4-dimetoxiestireno, siendo esta enumeración no concluyente.

Para la polimerización los monómeros se seleccionan de tal manera que los polímeros resultantes pueden utilizarse como masas autoadhesivas térmicamente reticulables, en particular de tal manera que los polímeros resultantes poseen propiedades autoadhesivas de acuerdo con el documento "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989).

El tipo de los comonómeros se selecciona de tal manera que la temperatura de transición vítrea $T_{G,A}$ de los polímeros (como temperaturas de transición vítrea se entienden en el marco de este documento las temperaturas de transición vítrea estáticas que pueden determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma DIN 53765; los datos de la temperatura de transición vítrea T_G en el marco de este documento se refieren al valor de temperatura de transformación del vidrio T_g según la norma DIN 53765:1994-03, siempre y cuando no se indique otra caso en un caso individual) por debajo de la temperatura de aplicación, preferiblemente se sitúa en $T_{G,A} \leq 15$ °C. Para alcanzar esto además la composición en cuanto a cantidades de la mezcla de monómeros se selecciona de manera ventajosa de tal manera que según la ecuación de (G1) (cf. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123) resulta el valor $T_{G,A}$ deseado para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{W_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

En la misma n representa la relación de velocidad a través de los monómeros utilizados, W_n el porcentaje de masa del monómero respectivo n (% en peso) y $T_{G,n}$ la temperatura de transición vítrea respectiva del homopolímeros a partir de los monómeros respectivos n in K.

Los polímeros preparados presentan preferiblemente un peso molecular M_w de peso medio de 50.000 a 600.000 g/mol, de manera más preferible entre 100.000 y 500.000 g/mol (la determinación de pesos moleculares medios M_w y M_n y de polidispersidades P se realiza mediante cromatografía de exclusión por tamaño [cromatografía de permeación en gel, GPC]; calibración: estándares PMMA [calibración de polimetilmetacrilato]). Las masas autoadhesivas de acrilato preparadas según este procedimiento poseen, según el proceso de reacción, una polidispersidad P de $M_w/M_n < 4,5$. De manera especialmente preferible el procedimiento inventivo se lleva a cabo de tal manera que la distribución de peso molecular de los poliacrilatos presenta una polidispersidad de 2 a 3,5.

La polimerización puede llevarse a cabo en sustancia, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. Se pretende en este caso mantener la cantidad de disolvente empleada tan baja como sea posible. Disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcanos puros (p.ej. hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (p.ej. benceno, tolueno, xileno), ésteres (por ejemplo éster etílico del ácido acético, éster propílico, butílico, o hexílico de ácido acético), hidrocarburos halogenados (p.ej. clorobenceno), alcoholes (p.ej. metanol, etanol, etilenglicol, monometiléter de etilenglicol), cetonas (p.ej. acetona, butanona) y éter (p.ej. dietil éter, dibutil éter) o mezclas de los mismos. Los sistemas de reacción acuosos para reacciones de polimerización acuosas pueden hacerse reaccionar con un codisolvente hidrófilo o miscible con agua para garantizar que la mezcla de reacción durante la conversión de monómero se presente en forma de una fase homogénea. Los codisolventes para la presente invención se seleccionan preferiblemente del siguiente grupo compuesto por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, derivados de hidroxietiléter, aminoalcoholes, cetonas y similar, así como derivados y mezclas de los mismos.

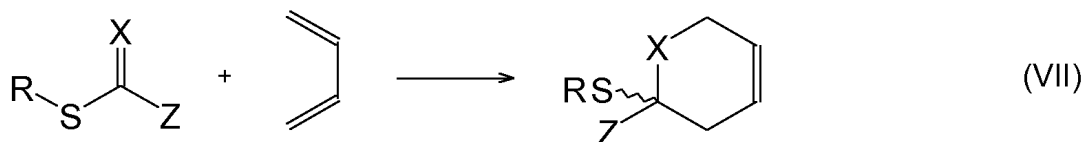
El tiempo de polimerización asciende habitualmente - según reacción y temperatura - entre 4 y 72 horas. Cuanto más alta pueda seleccionarse la temperatura de reacción, es decir, cuanto más alta sea la estabilidad de la mezcla de reacción más baja puede seleccionarse la duración de reacción.

Al objeto de la invención pertenece además la reacción de los grupos funcionales que provienen de los reguladores RAFT en el producto de polimerización con dienos conjugados mediante mecanismos de Hetero-Diels-Alder. Por ello resulta un procedimiento para la decoloración y/o desodorización de los polímeros que se emplean según la invención para masas autoadhesivas de poliacrilato.

Sorprendentemente se averiguó que mediante la adición de dieno conjugado se minimiza notablemente, y se elimina en parte por completo la coloración condicionada por los reactivos RAFT o productos secundarios y de descomposición que aparecen en la preparación o reacción de los reactivos RAFT sin modificar en este caso las propiedades adhesivas de la masa. También el olor de los compuestos de sulfuro se reduce en este caso parcialmente de manera que ya no se percibe en el producto como molesto, o no se percibe en absoluto.

El o los dienos conjugados pueden añadirse (añadirse a la mezcla) de manera ventajosa en este caso a los polímeros obtenidos, en particular en un momento en el que la polimerización ha concluido en gran medida o ya completamente. Por lo tanto se evita que los reguladores pierdan su efectividad mediante reacciones de hetero-Diels-Alder mientras que esta sea necesaria todavía para la polimerización.

Son adecuados todos los componentes de dieno que pueden entrar con los enlaces dobles C=X de los grupos funcionales S-C=X desde los reactivos RAFT en particular en las cadenas de polímero como dienófilo en una reacción Hetero-Diels-Alder, tal como está representado esquemáticamente a continuación:



A la decoloración contribuyen también reacciones de Diels-Alder que transcurren con los grupos correspondientes C=X en productos secundarios y residuos de regulador desde la polimerización.

El experto en la materia puede determinar la efectividad de los dienos conjugados con respecto a los grupos funcionales que provienen de los reguladores mediante reflexiones corrientes sin un gasto desmedido, por ejemplo reglas de Woodward-Hoffmann o mediante consideraciones HOMO-LUMO, en dienos cíclicos también mediante consideraciones para la disminución de la tensión en el borde. Estas teorías se describen detalladamente en muchos libros de texto y pertenecen al conocimiento del experto en la materia.

Los dienos se seleccionan de manera muy preferible de tal modo que también son capaces de enlazar tioles que aparecen con frecuencia como productos secundarios, y en la mayoría de los casos son responsables del olor o al menos contribuyen a este, mediante hidrotiolación y/o reacción tiol-eno.

Preferiblemente como dienos se utilizan compuestos cíclicos y cíclicos con dos enlaces dobles conjugados, de manera especialmente preferible compuestos acíclicos o cíclicos pobres en electrones con dos enlaces dobles conjugados. ejemplos para los dienos de acuerdo con la invención son 1,3-butadieno, 1-metoxi-1,3-butadieno, 2,4-hexadieno, (2E)-2,4-ácido pentadienoico, ácido sórbico y sus ésteres, 2,4-hexadieno-1,6-ácido dicarboxílico y sus ésteres, 1,3-ciclohexadieno, 1-metoxi-1,3-ciclohexadieno, antraceno, furanos sustituidos y no sustituidos, tiofenos sustituidos y no sustituidos.

Especialmente preferidos como dienos son ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos, (E)-1-metoxi-3-trimetilsiloxi-1,3-butadieno (dieno Danishefsky), 1-(trimetilsiloxi)-1,3-butadieno, 1-(trietilsiloxi)-1,3-butadieno y (1E,3Z)-1-metoxi-2-metil-3-(trimetilsiloxi)-1,3-pentadieno, dado que estos ya llevan a una decoloración a temperatura ambiente en pocos minutos sin catalizador.

Adicionalmente o como alternativa a los dienos conjugado añadidos a la mezcla pueden generarse los dienos también in situ, en particular mediante la adición de uno o varios de tales compuestos químicos a los polímeros obtenidos, a partir del cual puede generarse dienos conjugados in situ.

Además según la invención la decoloración puede provocarse por tanto también mediante tales dienos con capacidad de reacción de Diels-Alder que pueden obtenerse in situ, como por ejemplo o-quinodimetana, que puede prepararse entre otros mediante catalizadores de metal a partir de 1,2-bis(clorometil)benceno o 1,2-bis(bromometil)benceno así como de manera fotoquímica mediante luz UV a partir de derivados de (2,5-dimetilfenil)(fenil)metanona.

Preferiblemente se emplean aquellos dienos conjugados (se añaden a la mezcla y/o se generan in situ), en los que los enlaces dobles conjugados en el elemento constructivo C=C-C=C no están sustituidos por heteroátomos.

En el sentido de acuerdo con la invención, ha demostrado ser muy preferible la combinación de un ditioéster como reactivo RAFT, en particular un ditioéster según una de las fórmulas anteriores IV y/o V, y ciclopentadieno como

dieno conjugado para la decoloración de los polímeros que se utilizan según la invención para masas autoadhesivas.

El procedimiento para la decoloración de los polímeros, que se utilizan según la invención para masas autoadhesivas tiene lugar preferiblemente en solución, pero puede llevarse a cabo también en la masa fundida o en dispersiones, pudiendo desarrollarse la reacción tanto térmicamente como fototérmicamente. Preferiblemente la reacción de decoloración tiene lugar a temperaturas de hasta 120 °C de manera especialmente preferible tiene lugar en condiciones suaves de hasta 40 °C. La reacción a bajas temperaturas puede catalizarse de manera ventajosa mediante adición de un ácido de Lewis (por ejemplo $ZnCl_2$) y/o ácido Brønsted (ácido trifluoroacético, p-ácido toluen sulfónico).

Objeto de la invención son además las masas autoadhesivas obtenidas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención - incluyendo la etapa de decoloración.

Mediante la reacción de decoloración los polímeros obtenidos, que se utilizan según la invención para masas autoadhesivas, presentan elementos constructivos ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas de polímero, pudiendo estar sustituido el elemento constructivo parcial hex-3-en dado el caso también mediante heteroátomos (según los dienos conjugados utilizados). Además son objeto de la invención por tanto masas autoadhesivas que comprende polímeros a base de acrilato que contienen elementos constructivos ciclo-1-X-hex-3-eno con X = S, O o N en las cadenas de polímero, en particular los polímeros de este tipo que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. La pluralidad de estos polímeros presentará en este caso exactamente un elemento constructivo ciclo-1-X-hex-3-eno de este tipo por cadena de polímero.

Tal como ya se ha indicado los polímeros de acuerdo con la invención - según propiedades adhesivas o autoadhesivas ya presentes - pueden utilizarse muy bien como masas adhesivas, en particular como masas autoadhesivas, o procesarse adicionalmente para dar lugar a tales dado que su estructura de polímeros y la polidispersidad pueden controlarse muy bien y con ello las propiedades adhesivas puede estar adaptadas al propósito de empleo que se pretende y no obstante es posible facilitar sistemas de polímeros casi incoloros. Dado que mediante la reacción de decoloración de acuerdo con la invención la estructura y la composición del polímero varían solamente de manera insignificante, las propiedades de la masa adhesiva no se ven influenciadas. En particular para el uso como masas autoadhesivas al componente de polímero de base (o a la masa de adhesivo de contacto ya parcialmente mezclada) pueden añadirse a la mezcla aditivos convenientes para la consecución y/o mejora de las propiedades adherentes o aditivos oportunos para la consecución y/o mejora de otras propiedades.

De este modo pueden añadirse a la mezcla en particular resinas, en particular resinas pegaficantes. Como resinas pegaficantes pueden utilizarse por ejemplo las resinas adhesivas conocidas y descritas en la bibliografía. En general pueden utilizarse todas las resinas (solubles) compatibles con la masa adhesiva correspondiente, en particular se remite a todas las resinas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas, aquilaromáticas, resinas hidrocarbonadas a base de monómeros puros, resinas hidrocarbonadas hidrogenadas, resinas hidrocarbonadas funcionales así como resinas naturales. A modo de ejemplo han de mencionarse las resinas de pino, indeno y colofonia, sus derivados y sales desproporcionales, hidrogenados, polimerizados, esterificados, las resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, resinas de terpeno y resinas de terpenofenol, así como C5-, C9 así como otras resinas hidrocarbonadas. Las combinaciones de estas y otras resinas pueden utilizarse de manera dirigida para ajustar las propiedades de la masa adhesiva resultante según se desee.

Además pueden añadirse de manera opcional plastificantes (agentes plastificantes), sustancias de carga (p.ej. fibras, negro carbón, óxido de zinc, óxido de titanio, tiza, esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, ácido silicilico, silicatos), agentes de nucleación, agentes de expansión, agentes de composición y/o agentes antienviejamiento, por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de protectores de luz.

Pueden agregarse sustancias reticulantes compatibles para generar una reticulación. Como reticulantes son adecuados p.ej. quelatos metálicos, isocianatos multifuncionales, epóxidos multifuncionales, azirinas multifuncionales, oxazolinas multifuncionales o carbodiimida multifuncionales. También los acrilatos multifuncionales pueden emplearse de manera ventajosa como reticulantes para una radiación actínica.

En el uso de los polímeros como masas autoadhesivas que pueden obtenerse según la invención se ofrece el facilitarlos aplicados sobre una base con una o doble cara como cinta adhesiva. Las cintas adhesivas pueden presentar capas adicionales como por ejemplo capas de soporte adicionales, capas funcionales o similares.

Para el anclaje de la masa de adhesivo de contacto sobre la base o sobre otro sustrato puede ser ventajoso cuando la masa y/o el sustrato se trata antes del revestimiento con corona o plasma. Para el tratamiento de plasma atmosférico son adecuados p.ej. aparatos de la empresa Plasmamatreat.

Además para el proceso y para el anclaje de la capa de masas autoadhesivas con otras posibles capas, como por ejemplo soportes, por ejemplo una lámina a base de poliéster, poliamida, polimetacrilato, PVC, etc. o un soporte

espumado o no espumado a base de poliacrilato o poliuretano puede ser ventajoso cuando tiene lugar un anclaje químico p.ej. a través de una imprimación.

5 Preferiblemente la resistencia interna (cohesión) de la masa de adhesivo de contacto se aumenta mediante una reticulación. De manera especialmente preferible para el uso como masa de adhesivo de contacto se utilizan masas basadas en poliacrilato que pueden reticularse de manera coordinativa o covalente para garantizar que la masa adhesiva posea un perfil de propiedades constante. Para las reticulaciones de este tipo es ventajoso el añadido anterior de reticulantes adecuados, en particular tal como se ha expuesto más arriba.

10 La cinta adhesiva de una cara o de doble cara para transporte, almacenamiento o troquelado está provista preferiblemente al menos por una cara con un liner, es decir por ejemplo una lámina recubierta de silicona o un papel de silicona.

15 Otra realización ventajosa de la invención es el uso de una capa de una masa de adhesivo de contacto sin soporte como cinta autoadhesiva autoadherente, es decir como una denominada cinta adhesiva transfer. Masa adhesiva sin soporte se le llama a una masa adhesiva que no presenta ningún soporte duradero. Más bien la masa autoadhesiva en una configuración preferida está aplicada únicamente sobre un soporte temporal, es decir un material, que únicamente sirve provisionalmente para el apoyo y facilidad de aplicación de la masa autoadhesiva. Tales soportes temporales se denominan también liner y pueden presentar de manera ventajosa un efecto de liberación, por ejemplo mediante revestimiento de superficies adecuados. Para el uso de la capa de masas autoadhesivas para pegar sobre una superficie de sustrato el liner se retira entonces y el liner por lo tanto no representa ninguna pieza constructiva productiva.

20 La preparación de dicha capa de polímero de acuerdo con la invención puede realizarse a partir de una solución así como a partir de la masa fundida. Para el último caso procesos de preparación adecuados comprenden tanto procedimientos en lote como procedimientos continuos. Especialmente preferible es la fabricación continua con ayuda una extrusora y revestimiento subsiguiente directamente sobre un liner o sin capa de masa adhesiva.

30 La capa de polímero de acuerdo con la invención puede prepararse en diferentes grosores de capa, en particular también con un grosor de capa de al menos 25 μm , preferiblemente de al menos 100 μm , más preferible de al menos 200 μm .

A continuación la invención se explica mediante algunos ejemplos con más detalle sin limitar por ello la invención.

35 Ejemplos

Métodos de prueba

40 Los siguientes métodos de prueba se aplicaron para evaluar las propiedades adhesivas como también generales de las masas autoadhesivas preparadas.

Cromatografía de permeación en gel GPC (prueba A)

45 La determinación de los pesos moleculares medios M_n y M_w y de la polidispersidad P se realizó mediante la cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se utilizó THF con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realizó a 25 °C. Como precolumna se empleó PSS-SDV, 5 μ (5 μm), 103 Å. ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se utilizaron las columnas PSS-SDV, 5 μ (5 μm), 103 Å (0,0103 μm) así como 105 Å (0,0105 μm) y 106 Å (0,0106 μm) con en cada caso ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de muestras ascendía a 4 g/L, el caudal a 1,0 mL por minuto. Se midió frente a estándares PMMA.

Prueba de fuerza de adhesión a 180° (prueba B)

55 Una banda de 20 mm de ancho de una masa autoadhesiva de acrilato aplicada en forma de capa sobre un soporte de poliéster se aplicó con el lado expuesto sobre placas de acero, que anteriormente se lavaron con dos veces con acetona y una vez con isopropanol, o placas PE. La banda autoadhesiva se imprimió dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. La cinta adhesiva se retiró del sustrato a continuación inmediatamente con 300 mm/min y en el ángulo de 180° y se midió la fuerza necesaria para ello. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente.

60 Los resultados de medición están indicados en N/cm y como valor promedio aritmético a partir de tres mediciones.

Resistencia al cizallamiento (prueba C)

65 Una tira de 13 mm de ancho de la cinta adhesiva se aplicó sobre la superficie lisa de una placa de acero, que se limpió tres veces con acetona y una vez con isopropanol de tal manera que la superficie de adhesión asciende a 20

mg · 13 mm (longitud · ancho), la superficie de adhesión con un canto muy estrecho está en contacto a ras con uno de los cantos de la placa de acero y la cinta adhesiva sobresale de manera libre por este canto de la placa de acero. A continuación se presionó con una fuerza de prensado de 2 kg la cinta adhesiva en la región de la superficie de adhesión cuatro veces sobre la placa de acero.

5 La placa de acero se colgó de tal manera después que dicho canto de la placa de acero indica hacia abajo y el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva cuelga libremente hacia abajo. A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 en el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva y se observa el proceso de separación de la cinta adhesiva. Las duraciones de cizallamiento medida son los tiempos tras los cuales la cinta adhesiva se desprende del soporte, se indica en minutos y corresponden al valor promedio aritmético a partir de tres mediciones.

Medición de color (L*a*b*-medición de espacio de color) (prueba D)

15 El espacio de color L*a*b*- es un espacio de medición en el que están incluidos todos los colores perceptibles. El espacio de color está construido sobre la base de la teoría de los colores complementarios. Una de las propiedades más importantes del modelo de color L*a*b* es su independencia de aparatos, es decir, los colores se definen independientemente del tipo de su generación y técnica de reproducción. La norma alemana correspondiente DIN 6174: "Determinación colorimétrica de coordenadas de color y diferencias de color en el espacio de color CIELab aproximadamente uniforme".

20 La determinación de los colores se realizó con un aparato de medición de color BYK Gardner spectro-guide. La determinación de los colores se realizó según la escala CIELab con el tipo de luz D/65°. En este espacio de color tridimensional están definidos los siguientes ejes:

25 L * = luminosidad (0 = negro, 100 = blanco)

a * = rojo - verde (- 120 = verde, + 120 = rojo)

b * = amarillo - azul (- 120 = azul, + 120 = amarillo)

30 Baldosa de referencia: Bianco Luce blanco brillante, S. White Line, 1234567359687 clase 01, 20 x 20 x 0,7cm.

Preparación del modelo de examen y examen experimental

Preparación de bis-2,2'-feniletil-tiocarbonato (1)

35 La síntesis del bis-2,2'-feniletil-tiocarbonato se realiza partiendo de 2-feniletilbromuro con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio según el reglamento de Synth. Communications 1988, 18, 1531-1536. Rendimiento tras la destilación: 72 %.

40 Caracterización: ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 7,20-7,40 (m, 10 H), 1,53, 1,59 (2 x d, 6 H), 3,71, 3,81 (2 x m, 2 H).

Poliestireno (2) funcionalizado con tritocarbonato

45 En un recipiente de Schlenk de 500 mL se llenaron 400 mL de estireno y 3,47 g del tritocarbonato (1) (11,72 mmol), el recipiente se desgasificó tres veces y después se llevó a cabo la polimerización bajo argón. Para la iniciación se calentó a 120 °C y se polimerizó 30 h mediante agitación. Para el aislamiento se enfrió a temperatura ambiente, el polímero se disolvió en 1000 mL de diclorometano y después se precipitó en 7,5 L de metanol mediante agitación intensa. El precipitado se filtró mediante un filtro y después se analizó mediante GPC. (M_n = 23500 g/mol, M_w/M_n = 1,32).

Ejemplo 1

55 Un reactor convencional para polimerización por radicales se llenó 32 g de poliestireno (2) funcionalizado con tritocarbonato, 442 g de 2-etilhexilacrilato, 4,5 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67® (empresa DuPont). Después de 20 minutos de gaseado de argón y desgasificación por dos veces el reactor se polimerizó mediante agitación calentado a 70 °C durante 16 h. Para el aislamiento se enfrió a temperatura ambiente, el copolímero de bloque PS-P(EHA/AS)-PS se diluyó con acetona a 50 % y después se revistió mediante una rasqueta convencional sobre un soporte PET de 23 μm de grosor y después se secó durante 15 minutos a 120 °C La aplicación de masa ascendía a 50 g/m². El polímero presenta una coloración ligeramente amarillenta. Análisis GPC: (M_n = 95500 g/mol, M_w/M_n = 2,24) A continuación se realizaron pruebas según el método de prueba B y C (véase tabla 1).

60

Ejemplo 2

Un reactor convencional para polimerización por radicales se llenó con 32 g de n-butilacrilato, 442 g de 2-etilhexilacrilato, 4,5 g de ácido acrílico, 1,40 g de ácido 4-(benzotriolsulfanil)-4-cianopentanoico (5,00 mmol, Aldrich, CAS N° 201611-92-9) y 0,12 g de Vazo 67® (empresa DuPont). Después de 20 minutos de gaseado de argón y desgasificación por dos veces el reactor se polimerizó mediante agitación calentado a 70 °C durante 16 h. Para el asilamiento se enfrió a temperatura ambiente, el polímero se diluyó con acetona a 50 %, se añadió 0,2 % en peso con respecto al polímero de aluminio acetilacetato (Aldrich, n° CAS. 13963-57-0) y a continuación se revistió mediante una rasqueta convencional sobre un soporte PET de 23 µm de grosor y después se secó durante 15 minutos a 120 °C. La aplicación de masa ascendía a 50 g/m². El polímero presenta una coloración ligeramente rojiza. Análisis GPC: (M_n = 104000 g/mol, M_w/M_n = 2,09) A continuación se realizaron pruebas según el método de prueba B y C (véase tabla 1).

Decoloración de la masa adhesiva (ejemplos 1a y 2a)

A las soluciones de polímeros preparadas en el ejemplo 1 y 2 se injertan 1,2 equivalentes con respecto a la cantidad de material del regulador RAFT anteriormente utilizado ciclopentadieno que se acaba de destilar mediante agitación intensa a temperatura ambiente. A continuación se agitaron las soluciones durante media hora, pudiendo constatarse una notable reducción de la coloración. Las soluciones tenían en cada caso solamente todavía un ligero matiz amarillento y se diluyeron con acetona a 50 %. A continuación a la solución del ejemplo 2 se añadieron 0,2 % en peso con respecto al polímero aluminio acetilacetato (Aldrich, n° CAS. 13963-57-0) y ambas soluciones se revistieron mediante una rasqueta convencional sobre un soporte PET de 23 µm de grosor y se secaron durante 15 minutos a 120 °C. La aplicación de masa ascendía en cada caso a 50 g/m². A continuación se realizaron pruebas según el método de prueba B, C y D (véase tablas 1 y 2).

Resultados

Tabla 1: datos de adhesión

Ejemplo	Fuerza de adhesión acero [N/cm]	Fuerza de adhesión PE [N/cm]	Duración de cizallamiento [Min]
1	3,2	2,1	> 10000
1a	3,2	2,1	> 10000
2	4,5	2,5	5400
2a	4,5	2,4	5500

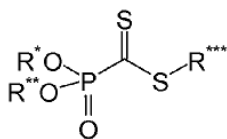
Tabla 2: valores L*a*b*

Ejemplo	L*	a*	b*
1	86,25	-0,41	3,08
1a	92,28	-0,12	2,36
2	79,68	-1,52	4,40
2a	92,26	-0,06	2,25

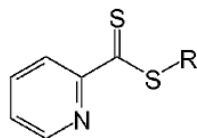
Los experimentos demuestran que tras la adición de ciclopentadieno la coloración pudo reducirse notablemente manteniendo las propiedades adhesivas. La decoloración de los polímeros mediante la utilización de tritocarbonatos como reguladores RAFT es generalmente más rápida que en aquella en la que se usa de ditioésteres como reguladores RAFT. Ya en el caso de tritocarbonatos puede constatarse una decoloración muy buena de los polímeros, la reacción de decoloración en la utilización de ditioésteres se desarrolla sin embargo de manera mucho más eficiente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de masas autoadhesivas a base de acrilato en el que se preparan polímeros a base de acrilato, llevándose a cabo inicialmente una reacción de polimerización por radicales controlada de un modelo de reacción que comprende al menos un monómero a base de acrilato en presencia al menos de una sustancia reguladora con al menos un grupo funcional S-C=X, siendo X = S, O o N, estando seleccionada la sustancia reguladora del grupo que comprende ditioésteres, ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, imido-ditio-carbonatos y xantatos ("reguladores RAFT"), incorporándose las moléculas de sustancia reguladora en las cadenas de polímeros originadas de manera que las cadenas de polímero respectivas al menos presentan un grupo funcional del regulador incorporado, caracterizado por que al menos un compuesto químico, que presenta al menos dos enlaces dobles conjugados (en lo sucesivo denominado "dieno conjugado"), se lleva al contacto con los polímeros obtenidos de esta manera, de modo que entre los enlaces dobles C=X de los grupos funcionales S-C=X incorporados en las cadenas de polímero y los enlaces dobles conjugados del dieno conjugado se provocan reacciones de hetero Diels-Alder, y empleándose los polímeros obtenidos a base de acrilato como masas autoadhesivas o procesándose posteriormente para formar masas autoadhesivas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto químico, que presenta al menos dos enlaces dobles conjugados (es decir, el dieno conjugado), se añade a los polímeros obtenidos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos un compuesto químico de este tipo se añade a los polímeros obtenidos, a partir del cual puede generarse in situ un compuesto químico de este tipo, que presenta al menos dos enlaces dobles conjugados (es decir, un dieno conjugado).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos que presentan los enlaces dobles conjugados no están heterosustituídos en el elemento constructivo C=C=C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los dienos conjugados están seleccionados del grupo que comprende 1,3-butadieno, 1-metoxi-1,3-butadieno, 2,4-hexadieno, (2E)-2,4-ácido pentadienoico, ácido sórbico y sus ésteres, 2,4-hexadieno-1,6-ácido dicarboxílico y sus ésteres, 1,3-ciclohexadieno, 1-metoxi-1,3-ciclohexadieno, antraceno, furanos sustituidos y no sustituidos, tiofenos sustituidos y no sustituidos, ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos, (E)-1-metoxi-3-trimetilsililoxi-1,3-butadieno, 1-(trimetilsililoxi)-1,3-butadieno, 1-(trietilsililoxi)-1,3-butadieno, (1E,3Z)-1-metoxi-2-metil-3-(trimetilsililoxi)-1,3-pentadieno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como sustancia reguladora se emplean un ditioéster con uno o varios sustituyentes heteroaromáticos y/o con uno o varios sustituyentes fosfonatos en el resto ácido, en particular uno de los compuestos



y/o



7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como sustancia reguladora se emplean un ditioéster y como dieno ciclopentadieno.
8. Masas autoadhesivas que comprenden polímeros a base de acrilato, caracterizadas por elementos constructivos ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas de polímero, con X = S, O y/o N.