

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 415**

51 Int. Cl.:

**C08L 53/00** (2006.01)

**C09J 153/00** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

**C09J 153/02** (2006.01)

**C08F 293/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2002 PCT/EP2002/02309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2003 WO03000794**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2002 E 02716819 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 1446450**

54 Título: **Masas adhesivas sensibles a la presión a base de copolímeros de bloque de la estructura P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B)**

30 Prioridad:

**20.06.2001 DE 10129608**

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

**28.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOLLASE, THILO;  
HUSEMANN, MARC y  
LÜHMANN, BERND**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 644 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Masas adhesivas sensibles a la presión a base de copolímeros de bloque de la estructura P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B)

5 La invención se refiere a combinaciones de copolímeros de bloque y a masas adhesivas sensibles a la presión a base de copolímeros de bloque del tipo general P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B).

10 En el sector de las masas adhesivas sensibles a la presión, debido a perfeccionamientos tecnológicos en el procedimiento de revestimiento existe una necesidad continua de nuevos desarrollos. En la industria tienen importancia creciente los procedimientos de masa fundida caliente (procedimientos *hotmelt*) con técnica de revestimiento libre de disolventes para la preparación de masas adhesivas sensibles a la presión, dado que se vuelven cada vez más grandes las especificaciones medioambientales y aumentan más los precios de disolventes.

15 Por tanto debían eliminarse los disolventes en tanto como fuera posible del proceso de fabricación para bandas adhesivas sensibles a la presión. Mediante la introducción asociada a esto de la tecnología *hotmelt* se plantean requerimientos cada vez más altos a las masas adhesivas. En particular, las masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato se someten a estudio muy intensivamente en relación a mejoras. Para aplicaciones industriales de alta calidad se prefieren con frecuencia poliacrilatos en comparación con otros sistemas de masa adhesiva, dado que éstos son transparentes y estables frente a la intemperie. Además de estas ventajas deben cumplir estas masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato sin embargo también altos requerimientos en el área de la resistencia al cizallamiento y la fuerza adhesiva. Este perfil de requerimiento se consigue mediante poliacrilatos con alto peso molecular, alta polaridad y reticulación eficaz posterior. Estas masas adhesivas sensibles a la presión muy resistentes al cizallamiento y polares tienen sin embargo el inconveniente de que no son muy adecuadas para el proceso de extrusión *hotmelt*, puede producir la degradación del polímero mediante cizallamiento en la prensa extrusora y con ello una reducción del peso molecular. Mediante este deterioro se reduce claramente el nivel técnico de adhesión. Especialmente, las resistencias al cizallamiento de las masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato revestidas mediante *hotmelt* disminuyen claramente - en comparación con la masa adhesiva sensible a la presión originaria revestida con disolventes. Por tanto se sometieron a estudio con respecto al tiempo distintos conceptos para la reducción de la viscosidad de flujo y con ello el revestimiento por extrusión más ligero de estas masas adhesivas sensibles a la presión.

35 En la técnica se siguen distintos conceptos para conseguir este objetivo. Una posibilidad para esto es la reticulación muy eficaz de una masa adhesiva de acrilato de baja viscosidad y no polar en primer lugar sobre el soporte. Los acrilatos con grupos reductores de electrones se copolimerizan y estabilizan radicales que se producen durante la reticulación UV o ESH (ESH: curado por radiación de electrones). Ejemplos de esto son monómeros que contienen aminas terciarias [documento WO 96/35725], terc-butilacrilamida como monómero [documento US 5.194.455] y acrilatos de tetrahidrofurilo [documento EP 0 343 467 B1]. Otro concepto de la reticulación eficaz es la copolimerización de fotoiniciadores UV en la cadena de poliacrilato. Así se usó por ejemplo acrilato de benzoína como comonómero y se realizó la reticulación sobre el soporte con luz UV [documento DE 27 43 979 A1]. En el documento US 5.073.611 se usaron, por el contrario, benzofenona y acetofenona como monómeros copolimerizables.

45 Una reticulación muy eficaz tiene lugar mediante la química de radiación en poliacrilatos que contienen dobles enlaces [documento US 5.741.543].

50 Los copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) son, por el contrario, elastómeros ampliamente extendidos para masas adhesivas sensibles a la presión que pueden procesarse mediante *hotmelt* [procedimiento de preparación: documentos US 3.468.972; US 3.595.941; aplicación en masas adhesivas sensibles a la presión: documentos US 3.239.478; US 3.935.338]. La buena procesabilidad se consigue mediante un peso molecular más bajo y mediante una morfología especial [documento EP 0 451 920 B1]. Estas masas adhesivas sensibles a la presión pueden reticularse muy bien con luz UV con presencia de fotoiniciadores o con radiación de electrones, dado que los bloques centrales contienen una pluralidad de dobles enlaces.

55 Sin embargo tienen estos elastómeros inconvenientes, como por ejemplo el fuerte envejecimiento con luz UV (o se también en la luz de día) y en una atmósfera que contiene oxígeno/ozono. Otra propiedad muy desfavorable para la aplicación es la relativamente baja resistencia al cizallamiento en caliente mediante el uso de poliestireno como dominio de bloque duro. Estas masas adhesivas sensibles a la presión no son adecuadas por tanto para adhesiones exteriores a largo plazo y para aplicaciones en intervalos de temperatura más altos. Lo mismo se aplica también para otros copolímeros de bloque que tienen un bloque central que contiene al menos un doble enlace [documento US 5.851.664].

65 Una solución del problema de envejecimiento, de la procesabilidad *hotmelt*, de la alta cohesión y de la reticulación química por radiación eficaz la proporciona la combinación de polímeros SIS y poliacrilatos. Así se describieron en el documento US H1,251 copolímeros de dieno que contienen acrilato para aplicaciones *hotmelt*, que sin embargo

están sujetos igualmente al envejecimiento - de manera condicionada por el alto número de dobles enlaces que quedan.

5 En el documento US 5.314.962 se describen copolímeros de bloque A-B-A como elastómeros para masas adhesivas, que sin embargo tienen como criterio de formación de cohesión sólo la formación de dominios A y por consiguiente no son muy resistentes al cizallamiento - en particular a altas temperaturas.

10 En el documento EP 0 921 170 A1 se describen copolímeros de bloque A-B-A, que se modifican con al menos el 40 % de adiciones de resina. Tales masas adhesivas sensibles a la presión son extremadamente duras mediante la alta adición de resina y casi no presentan pegajosidad. Además se reducen mucho igualmente las fuerzas adhesivas, en particular sobre superficies con una baja energía de superficie. Los documentos US5403658, US5292795, WO0012645, WO0192415 describen composiciones de copolímero de bloque con copolímeros de bloque a base de acrilato.

15 Por tanto, el objetivo de la invención es poner a disposición masas adhesivas sensibles a la presión mejoradas a base de poliácrlato, que no muestren los inconvenientes del estado de la técnica o sólo de manera reducida, por tanto que consigan propiedades técnicas de adhesión, en particular fuerzas adhesivas, mejoradas en comparación con masas adhesivas sensibles a la presión convencionales a base de copolímero de bloque A-B-A (A = bloque duro; B = poliácrlato y por consiguiente bloque de elastómero), sin que a este respecto pierdan las propiedades favorables para el uso como masa adhesiva sensible a la presión.

20 Se soluciona el objetivo mediante las combinaciones de acuerdo con la invención, tal como se han descrito en la reivindicación independiente. Las reivindicaciones dependientes se refieren a formas de realización mejoradas de estas combinaciones así como a su uso.

25 Por consiguiente, la invención se refiere a combinaciones de al menos dos componentes de copolímero de bloque K1 y K2, basándose cada componente de copolímero de bloque en al menos un copolímero de bloque C1 o bien C2,

30 • presentando el al menos un copolímero de bloque C1 del componente K1 al menos la unidad P(A1)-P(B1)-P(A1) constituida por al menos un bloque de polímero P(B1) y al menos dos bloques de polímero P(A1), en la que

- P(A1) representan independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de monómeros A1, presentando los bloques de polímero P(A1) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,

35 - P(B1) representa un bloque de homo- o copolímero de monómeros B1, presentando el bloque de polímero P(B1) una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,

- los bloques de polímero P(A1) y P(B1) no son miscibles entre sí de manera homogénea,

40 • presentando el al menos un copolímero de bloque C2 del componente K2 al menos la unidad P(B2)-P(A2)-P(B2) constituida por al menos dos bloques de polímero P(B2) y al menos un bloque de polímero P(A2), y en la que

- P(A2) representa un bloque de homo- o copolímero de monómeros A2, presentando el bloque de polímero P(A2) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,

45 - P(B2) representan independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de monómeros B2, presentando los bloques de polímero P(B2) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,

- los bloques de polímero P(A2) y P(B2) no son miscibles de manera homogénea entre sí,

- y definiéndose los bloques de polímero P(B1) y P(B2) como en la reivindicación 1,

50 • y formando la combinación un sistema al menos de dos fases.

A este respecto estar constituido en el caso más sencillo el componente K1 únicamente de los copolímeros de bloque C1 y/o el componente K2 únicamente de los copolímeros de bloque C2.

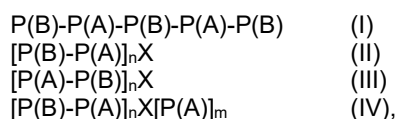
55 La denominación "sistema de dos fases incluye conjuntamente según esto un sistema en el que se produce una separación de microfases.

A continuación se designan los bloques de polímero P(A) también como "bloques duros" y los bloques de polímero P(B) como "bloques de elastómero". Aquí y a continuación designa A (sin índice) un monómero (discrecional) de un primer grupo de monómeros [grupo de los monómeros A, además también de manera sencilla grupo G(A)] y B (sin índice) un monómero (discrecional) de un segundo grupo de monómeros [grupo de los monómeros B, además también de manera sencilla grupo G(B)]. La denominación A1 designa los monómeros del tipo A introducidos de manera polimerizada en el copolímero de bloque C1, de manera correspondiente B1 los monómeros del tipo B, que están incorporados en C1, A2 representa los monómeros del tipo A incorporados en el copolímero de bloque C2 y B2 representa monómeros del tipo B en el copolímero de bloque C2. En polímeros posteriores (C3, C4...) se continúa esta denominación de manera lógica (A3, B3, A4, B4,...).

En este sentido comprenden los bloques duros P(A) en este caso de manera correspondiente los bloques de polímero P(A1) así como P(A2) y los bloques de elastómero P(B) los bloques de polímero P(B1) y P(B2). Además se designan a continuación los copolímeros de bloque C1 y C2, que presentan la unidad P(A1)-P(B1)-P(A1) o bien la unidad P(B2)-P(A2)-P(B2), como copolímeros de tribloque, independientemente de que se encuentren además otros restos o bloques de copolímero en este copolímero de bloque y cuáles son éstos eventualmente. Los copolímeros de bloque C2, que presentan la unidad P(B2)-P(A2)-P(B2), se designan en particular también como copolímeros de tribloque inversos.

Por temperatura de ablandamiento se entiende en este contexto en caso de sistemas amorfos la temperatura de transición vítrea y en caso de polímeros semicristalinos la temperatura de fusión. Las temperaturas de transición vítrea (y eventualmente temperaturas de transición) se indican como resultados de procedimientos cuasiestáticos [siempre que no se indique lo contrario *Differential Scanning Calorimetry* (DSC; velocidad de calentamiento constante 10 °C en 5 min, atmósfera de gas protector)]. Los copolímeros de bloque con bloques incompatibles y combinaciones presentan más de una temperatura de transición vítrea, que pueden determinarse por separado a partir de la curva de medición.

Los copolímeros de bloque C1 y C2 usados pueden presentar en formas de realización ventajosas de la invención otras características estructurales. Éstas pueden describirse por ejemplo mediante las siguientes fórmulas generales:



- en las que representa  $n = 3$  a  $12$ ,  $m = 3$  a  $12$  y X una unidad de ramificación multifuncional, o sea un elemento estructural químico, a través del cual están enlazados varios brazos de polímero entre sí,
- en las que los bloques de polímero P(A) independientemente entre sí representan bloques de homo- o copolímero de los monómeros A, presentando los bloques de polímero P(A) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a +175 °C,
- y en las que los bloques de polímero P(B) independientemente entre sí representan bloques de homo- o copolímero de los monómeros B, presentando los bloques de polímero P(B) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a +10 °C.

Los copolímeros de bloque con al menos una unidad de ramificación multifuncional X se designan a continuación también como polímeros de estrella. Los polímeros de estrella pueden usarse a este respecto solos o también en combinación con copolímeros de bloque lineales no ramificados, ramificados o estructurados de otra manera C1 o C2 en el sentido del componente K1 o bien K2.

En una forma de realización muy preferente de la invención se añaden en el sentido del copolímero de bloque C2 polímeros de estrella del tipo (II).

La unidad estructural P(A2)-X-P(A2) está interpretada a este respecto como unidad P(A2) de una longitud de cadena correspondientemente más alta, de modo que C2 contiene a su vez la unidad P(B2)-P(A2)-P(B2).

En caso de polímeros de estrella ventajosos de este tipo se diferencian al menos dos de los n brazos de polímero [P(B2)-P(A2)] en la estructura química, la longitud de cadena y/o la longitud de cadenas laterales. En particular pueden encontrarse ventajosamente n brazos de polímero distintos.

Es igualmente posible usar polímeros de estrella con n brazos de polímero idénticos.

La concentración de uso típica de los copolímeros de tribloque inversos C2 en la combinación asciende a hasta 250 partes en peso por 100 partes en peso del copolímero de tribloque C1, de modo que ventajosamente la proporción  $V_m$  de la cantidad usada en la combinación  $m_{K2}$  del componente K2 con respecto a la cantidad usada en la combinación  $m_{K1}$  del componente K1 pueda describirse mediante la relación  $V_m = m_{K2}/m_{K1}, \leq 2,5$ .

Los bloques de polímero P(A2) y/o P(B2) del copolímero de bloque inverso C2 tienen en un perfeccionamiento preferente de la invención la composición de homo- y/o también copolímeros idéntica a los bloques de copolímero P(A1) o bien P(B1) de los copolímeros de tribloque C1.

Puede ser sin embargo también ventajoso cuando esto no sea el caso. Los bloques de polímero P(A2) y/o P(B2) del copolímero de bloque inverso C2 se seleccionan entonces preferentemente de manera que éstos sean compatibles con los bloques P(A1) o bien P(B1) del copolímero de tribloque C1 en el sentido de que durante el mezclado no se produzca con respecto a los bloques de polímero compatibles ninguna separación de fases o separación de microfases o bien este mezclado no contribuya a la separación de fases o separación de microfases descrita anteriormente.

Las longitudes de cadena promedio  $K_{L2}$  de los bloques de polímero P(A2) o bien P(B2) del copolímero de tribloque inverso C2 se seleccionan preferentemente de manera que éstas no sobrepasen la longitud de cadena promedio  $K_{L1}$  del bloque de polímero P(A1) o bien P(B1) del copolímero de tribloque C1, preferentemente compatibles con éste, siendo ventajosamente un 10 % más baja, muy ventajosamente un 20 % más baja que ésta. El bloque de polímero P(B2) puede seleccionarse ventajosamente también de modo que su longitud corresponda como máximo a la mitad de la longitud del bloque de polímero P(B1).

En el caso de los bloques de polímero P(A), tal como se describen en la reivindicación independiente o en las formas de realización ventajosas, puede tratarse de cadenas de polímero de una única clase de monómeros del grupo G(A) o de copolímeros de monómeros de distintas estructuras del grupo G(A). En particular, los monómeros A usados pueden variar en su estructura química y/o en la longitud de cadenas laterales. Los bloques de polímero comprenden por consiguiente el intervalo entre polímeros homogéneos completos a través de polímeros de monómeros de igual estructura base química, sin embargo de distinta longitud de cadena y aquéllos de igual número de carbono, sin embargo de distinta isomería hasta bloques polimerizados de manera estadística de monómeros de distinta longitud con distinta isomería del grupo G(A). Lo correspondiente se aplica para los bloques de polímero P(B) con respecto a los monómeros del grupo G(B).

La unidad P(A)-P(B)-P(A) puede estar estructurada a este respecto tanto de manera simétrica [que corresponde a  $P^1(A)-P(B)-P^2(A)$  con  $P^1(A) = P^2(A)$ ] como también de manera asimétrica [por ejemplo que corresponde a la fórmula  $P^3(A)-P(B)-P^4(A)$  con  $P^3(A) \neq P^4(A)$ , siendo sin embargo tanto  $P^3(A)$  como también  $P^4(A)$  en cada caso bloques de polímero en el sentido de la definición para P(A)]. Una realización ventajosa es cuando al menos un copolímero de bloque, preferentemente varios o todos los copolímeros de bloque, presentan una estructura simétrica de manera que estén presentes bloques de polímeros P(A) idénticos en la longitud de cadena y/o la estructura química y/o de manera que estén presentes bloques de polímero P(B) idénticos en la longitud de cadena y/o la estructura química.

$P^3(A)$  y  $P^4(A)$  pueden diferenciarse en particular en su composición química y/o su longitud de cadena. Lo mismo dicho anteriormente se aplica para los copolímeros de tribloque inversos a base de P(B)-P(A)-P(B), que pueden encontrarse o bien también de manera simétrica o asimétrica.

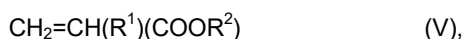
Como monómeros para los bloques de elastómero P(B) se usan ventajosamente monómeros de acrílo (la denominación incluye los correspondientes monómeros de metacrilo). Para ello pueden usarse en principio todos los compuestos de acrílo familiares para el experto, que son adecuados para la síntesis de polímeros. Preferentemente se seleccionan aquellos monómeros que causan temperaturas de transición vítrea de los bloques de polímero P(B) también en combinación con uno o varios monómeros adicionales inferiores a +10 °C. Lo correspondiente se aplica para la selección de los monómeros de vinilo.

Para la obtención de una temperatura de transición vítrea  $T_G$  de los polímeros de  $T_G \leq 10$  °C se seleccionan, de manera correspondiente a lo dicho anteriormente y a continuación, los monómeros muy preferentemente y se selecciona la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros ventajosamente de manera que resulte la ecuación (G1) (en analogía a la ecuación de Fox, véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) del valor de  $T_G$  deseado para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_i \frac{w_i}{T_{G,i}} \quad (G1)$$

En este caso representa  $i$  el número de serie a través de los monómeros usados,  $w_i$  la proporción en masa del respectivo monómero  $i$  (% en peso) y  $T_{G,i}$  la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero de los respectivos monómeros  $i$  en K.

Para la preparación de los bloques de polímero P(B) se usan ventajosamente en del 75 % al 100 % en peso derivados de ácido acrílico y/o metacrílico de la estructura general



en la que representa  $\text{R}^1 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^2 = \text{H}$  o restos alquilo lineales, ramificados o en forma de anillo, saturados o insaturados con 1 a 30, en particular con 4 a 18 átomos de carbono, y/o hasta el 25 % en peso de compuestos de vinilo (V), que contienen en el mejor de los casos grupos funcionales.

Los monómeros de acrílo, que se usan muy preferentemente en el sentido del compuesto (V) como componentes para bloques de polímero P(B), comprenden ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo que están constituidos por de 4 a 18 átomos de C. Ejemplos específicos de correspondientes compuestos son, sin querer limitarse mediante esta enumeración, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus

isómeros ramificados, tales como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isooctilo así como monómeros cíclicos tales como por ejemplo acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

Además pueden usarse opcionalmente como monómeros en el sentido de la definición (V) para bloques de polímero P(B) monómeros de vinilo de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, así como compuestos de vinilo que contienen ciclos aromáticos y heterociclos en la posición  $\alpha$ . También en este caso se mencionan monómeros que pueden usarse de acuerdo con la invención seleccionados a modo de ejemplo: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilviniléter, 2-etilhexilviniléter, butilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo.

Como ejemplos especialmente preferentes de monómeros que contienen grupos vinilo en el sentido de la definición (V) para los bloques de elastómero P(B) son adecuados además acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, n-metilolacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, acrilato de benzoína, benzofenona acrilada, acrilamida y metacrilato de glicidilo, por nombrar sólo algunos.

En una forma de realización preferente de los sistemas inventivos contiene uno de los o contienen varios de los bloques de polímero una o varias cadenas laterales injertadas. A este respecto no se limita si tales sistemas se obtienen mediante un proceso *graft-from* (polimerización de una cadena lateral partiendo de una estructura base de polímero existente) o *graft-to* (unión de cadenas poliméricas a una estructura base de polímero a través de reacciones análogas a polímero).

En particular para la preparación de tales copolímeros de bloque pueden usarse como monómeros B monómeros funcionalizados de esta manera, que permiten un proceso *graft-from* para el injerto de cadenas laterales. En este caso pueden mencionarse en particular monómeros de acrílo y metacrilo, que llevan como funcionalización halógenos o todos los otros grupos funcionales que permitan por ejemplo un proceso ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*). En este contexto se menciona también la posibilidad de introducir a través de macromonómeros de manera dirigida cadenas laterales en las cadenas de polímero. Los macromonómeros pueden estar estructurados a su vez de manera correspondiente a los monómeros B.

En una realización especial de esta invención están incorporados uno o varios grupos funcionales en los bloques de polímero P(B), que permiten una reticulación química por radiación de los bloques de polímero, en particular por medio de radiación UV o mediante radiación con electrones rápidos. Como unidades monoméricas pueden usarse con este objetivo en particular ésteres acrílicos, que contengan un resto alquilo insaturado con 3 a 18 átomos de carbono, que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Para acrilatos modificados con dobles enlaces son adecuados de manera especialmente ventajosa acrilato de alilo y ésteres de ácido cinámico acrilados. Además de los monómeros de acrílo pueden usarse muy ventajosamente como monómeros para el bloque de polímero P(B) también compuestos de vinilo con dobles enlaces no reactivos durante la polimerización (por radicales) del bloque de polímero P(B). Ejemplos especialmente preferentes de correspondientes comonómeros son isopreno y/o butadieno, sin embargo también cloropreno.

Los monómeros de partida para los bloques de polímero P(A) se seleccionan preferentemente de manera que los bloques de polímero P(A) resultantes no sean miscibles con los bloques de polímero P(B) y de manera correspondiente a esto se produzca una separación de microfases. Ejemplos ventajosos de compuestos que se usan como monómeros A son compuestos aromáticos de vinilo, que pueden estar también alquilados, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de isobornilo. Ejemplos especialmente preferentes son metacrilato de metilo y estireno, no reivindicando esta enumeración totalidad.

Además pueden estar estructurados los bloques de polímero P(A) sin embargo también como copolímero, que puede estar constituido en al menos el 75 % por el monómero A citado anteriormente, que conduce a una alta temperatura de ablandamiento, o una mezcla de estos monómeros, sin embargo contiene hasta el 25 % de monómeros B que conducen a una reducción de la temperatura de ablandamiento del bloque de polímero P(A). En este sentido se mencionan a modo de ejemplo sin embargo no exclusivamente acrilatos de alquilo, que se definen de manera correspondiente a la estructura (V) y a lo dicho con respecto a esto.

También para los bloques de polímero P(A) se seleccionan los monómeros ventajosamente de manera que se consiga la temperatura de transición vítrea deseada de manera correspondiente a la ecuación G1.

En otra forma de realización favorable de la masa adhesiva sensible a la presión inventiva están funcionalizados los bloques de polímero P(A) y/o P(B) de manera que pueda realizarse una reticulación iniciada térmicamente. Como agentes reticuladores pueden seleccionarse entre otros de manera favorable: epóxidos, aziridinas, isocianatos, policarbodiimidas y quelatos metálicos, por nombrar sólo algunos.

Una característica preferente de los copolímeros de tribloque y copolímeros de tribloque inversos usados para los sistemas adhesivos sensibles a la presión de acuerdo con la invención es que su masa molar  $M_n$  se encuentra entre 25.000 y 600.000 g/mol, preferentemente entre 30.000 y 400.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre

50.000 g/mol y 300.000 g/mol. La proporción de los bloques de polímero P(A) o del bloque de polímero P(A) se encuentra ventajosamente entre el 5 y el 49 por ciento en peso en el respectivo copolímero de tribloque, preferentemente entre el 7,5 y el 35 por ciento en peso, de manera especialmente preferente entre el 10 y el 30 por ciento en peso. La polidispersidad de los copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B) se encuentra preferentemente inferior a 3, dada mediante los cocientes D de promedio en masa  $M_w$  y promedio en número  $M_n$  de la distribución de masa molar.

Los bloques de polímero P(A) y P(B) son incompatibles de acuerdo con la invención (no son miscibles entre sí de manera homogénea), de modo que exista un sistema al menos de dos fases. De manera muy preferente se produce en el caso de las combinaciones de acuerdo con la invención una separación de microfases. Según esto puede tener lugar debido a los enlaces químicos entre los bloques incompatibles sólo una segregación limitada, pudiendo conseguir las fases que se separan sólo una magnitud limitada. Los bloques similares pueden agruparse sin embargo para dar dominios, pudiéndose influir el tamaño y el tipo de los dominios por la proporción cuantitativa de los bloques uno con respecto a otro.

Las longitudes de cadena de los bloques de polímero P(A) y de los bloques de polímero P(B) así como la proporción de las longitudes de cadena de los bloques de polímero P(A) con respecto a aquéllas de los bloques de polímero P(B) para el copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A) se seleccionan en un modo de procedimiento ventajoso de modo que los copolímeros de bloque P(A) se encuentren como fase dispersa (dominios) en una matriz continua de los bloques de polímero P(B). Esto es preferentemente el caso con un contenido en bloques de polímero P(A) inferior a aprox. el 25 % en peso. Los dominios pueden encontrarse preferentemente en forma de esfera o en forma de esfera distorsionada. La configuración de dominios cilíndricos empaquetados de manera hexagonal de los bloques de polímero P(A) es igualmente posible en el sentido inventivo.

En otra forma de realización se tiene como objetivo una configuración asimétrica de los copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A) y/o P(B)-P(A)-P(B), siendo distintas en sistemas lineales las longitudes de bloque de los bloques de polímero P(A) terminales.

En una interpretación especialmente preferente de manera inventiva se limita el peso molecular  $M_n$  (promedio en número) del bloque central P(B) a  $M_n = 250.000$  g/mol para el copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A), para facilitar una capacidad de revestimiento de la masa adhesiva sensible a la presión a partir de la masa fundida. En otra interpretación preferente de manera inventiva es el peso molecular  $M_n$  del copolímero de tribloque inverso inferior o igual a aquél del copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A).

Además puede ser ventajoso añadir a la combinación mencionada anteriormente de copolímero de tribloque y copolímero de tribloque inverso copolímeros de dibloque del tipo P(A)-P(B), pudiéndose usar para la preparación de los correspondientes bloques de polímero P(A) y P(B) los mismos monómeros que anteriormente. Además puede ser ventajoso añadir a la masa adhesiva sensible a la presión, que está constituida por los copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B), con o sin adición de uno o varios copolímeros de dibloque, polímeros P'(A) y/o P'(B) para la mejora de sus propiedades.

De manera correspondiente a esto se refiere otra forma de realización de la invención a una combinación de al menos un copolímero de tribloque C1 y al menos un copolímero de tribloque inverso C2 de manera correspondiente a lo dicho anteriormente con al menos un copolímero de dibloque C3 de forma general P(A3)-P(B3),

- representando los bloques de polímero P(A3) (de los copolímeros de dibloque individuales) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros A, presentando los bloques de polímero P(A3) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
- y representando los bloques de polímero P(B3) (de los copolímeros de dibloque individuales) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros B3, presentando los bloques de polímero P(B3) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,

y/o con al menos un polímero P'(A4) y/o P'(B4),

- representando los polímeros P'(A4) homo- y/o copolímeros de los monómeros A4, presentando los polímeros P'(A4) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
- representando los polímeros P'(B4) homo- y/o copolímeros de los monómeros B, presentando los polímeros P'(B4) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,
- siendo miscibles los polímeros P'(A4) o bien P'(B4) preferentemente con los bloques de polímero P(A4) o bien P(B4).

Siempre que se hayan añadido tanto polímeros P'(A4) y polímeros P'(B4), se seleccionan éstos ventajosamente de manera que los polímeros P'(A4) y P'(B4) no sean miscibles de manera homogénea entre sí.

Como monómeros para los copolímeros de dibloque P(A3)-P(B3), para los polímeros P'(A4) o bien P'(B4) se usan preferentemente los monómeros ya mencionados del grupo G(A) o bien del grupo G(B).

Al menos un copolímero de dibloque, preferentemente varios o todos los copolímeros de dibloque presentan preferentemente una masa molar  $M_n$  entre 5.000 y 600.000 g/mol, más preferentemente entre 15.000 y 400.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 30.000 y 300.000 g/mol. Éstos tienen ventajosamente una polidispersidad  $D = M_w/M_n$  no superior a 3. Es favorable cuando la proporción de los bloques de polímero P(A) en relación a la composición del copolímero de dibloque se encuentre entre el 3 % y el 50 % en peso, preferentemente entre el 5 % y el 35 % en peso. También los copolímeros de dibloque pueden presentar ventajosamente una o varias cadenas laterales injertadas.

Las concentraciones de uso típicas de los copolímeros de dibloque en la combinación ascienden a hasta 250 partes en peso por 100 partes en peso de la mezcla de copolímero de tribloque/copolímero de tribloque inverso. Los bloques de polímero P(A3) y/o P(B3) de los copolímeros de dibloque C3 puede estar estructurados como bloques de homopolímero y también como bloques de copolímero. Éstos se seleccionan, de manera correspondiente a lo dicho anteriormente, ventajosamente de manera que sean compatibles con los copolímeros de bloque P(A1) o bien P(B1) de los copolímeros de tribloque C1 y/o los copolímeros de bloque P(A2) o bien P(B2) de los copolímeros de tribloque inversos C2. La longitud de cadena de los bloques de polímero P(A3) o bien P(B3) se selecciona preferentemente de manera que ésta no sobrepase la del bloque de polímero compatible (miscible) preferentemente con éstos, siendo ventajosamente un 10 % inferior, más ventajosamente un 20 % inferior que ésta. Los bloques P(B3) pueden seleccionarse ventajosamente también de modo que su respectiva longitud no sobrepase la mitad de la longitud promedio de los bloques P(B1) y/o P(B2) de los copolímeros de tribloque C1 o bien C2.

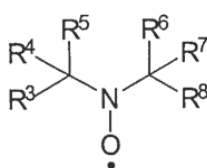
Lo correspondiente puede decirse para los polímeros P'(A4) o bien P'(B4). Éstos pueden estar estructurados como homopolímeros y también como copolímeros. Éstos se seleccionan, de manera correspondiente a lo dicho anteriormente, ventajosamente de manera que sean compatibles con los bloques P(A1) y/o P(A2) o bien P(B1) y/o P(B2) de los copolímeros de tribloque C1 o bien C2 y/o los bloques P(A3) o bien P(B3) de los copolímeros de dibloque C3. La longitud de cadena de los polímeros P'(A4) o bien P'(B4) se selecciona preferentemente de manera que ésta no sobrepase la del bloque de polímero compatible (miscible) preferentemente con éstos, siendo ventajosamente un 10 % inferior, más ventajosamente un 20 % inferior que ésta.

Para la preparación de los copolímeros de tribloque C1 y C2 o bien para el caso de la interpretación inventiva de los dibloques C3 pueden usarse en principio todas las polimerizaciones que discurren de manera controlada o viviente, igualmente también combinaciones de distintos procedimientos de polimerización controlados. Según esto se mencionan por ejemplo, sin tener la exigencia de totalidad, además de la polimerización aniónica, la ATRP, la polimerización controlada con nitróxido/TEMPO o más preferentemente el proceso RAFT, o sea en particular aquellos procedimientos que permitan un control de las longitudes de bloque, la arquitectura de polímero o también, sin embargo no necesariamente, la tacticidad de la cadena de polímero.

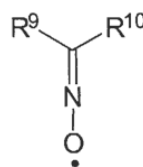
Las polimerizaciones por radicales pueden realizarse en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y/o disolventes orgánicos con agua o en sustancia. Preferentemente se usa tan poco disolvente como sea posible. El tiempo de polimerización para procesos por radicales asciende (dependiendo de la conversión y la temperatura) normalmente a entre 4 y 72 h.

En la polimerización en disolvente se usan como disolventes preferentemente ésteres de ácidos carboxílicos saturados (tal como acetato de etilo), hidrocarburos alifáticos (tales como n-hexano, n-heptano o ciclohexano), cetonas (tales como acetona o metiletilcetona), bencina de límite de punto de ebullición, disolventes aromáticos tales como tolueno o xileno o mezclas de disolventes mencionados anteriormente. Para la polimerización en medios acuosos o bien mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se añaden a la polimerización preferentemente emulsionantes y estabilizadores. Si se selecciona un procedimiento de polimerización por radicales se usan como iniciadores de la polimerización ventajosamente compuestos habituales de formación de radicales como por ejemplo peróxidos, compuestos azoicos y peroxosulfatos. También son excelentemente adecuadas mezclas de iniciadores.

Para la estabilización de radicales se usan en modo de procedimiento favorable nitróxidos del tipo (VIa) o (VIb):



(VIa)



(VIb)



en los que  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  independientemente entre sí significan los siguientes compuestos o átomos:

- 5 i) haluros, como por ejemplo cloro, bromo o yodo  
 ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos con 1 a 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos,  
 iii) ésteres  $-COOR^{11}$ , alcóxidos  $-OR^{12}$  y/o fosfonatos  $-PO(OR^{13})_2$ , en los que  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  o  $R^{13}$  representan restos del grupo ii).
- 10 Los compuestos de (VIa) o (VIb) pueden estar unidos también a cadenas de polímero de cualquier tipo (preferentemente en el sentido de que al menos uno de los restos mencionados anteriormente represente una cadena de polímero de este tipo) y por consiguiente pueden usarse para la construcción de los copolímeros de bloque como macrorradicales o macrorreguladores.
- 15 Se prefieren más reguladores controlados para la polimerización de compuestos del tipo:
- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (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
  - 20 • 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi-pirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6,-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo
  - N-terc-butil-1-fenil-2-metil propil nitróxido
  - N-terc-butil-1-(2-naftil)-2-metil propil nitróxido
  - 25 • N-terc-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido
  - N-terc-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetil propil nitróxido
  - N-(1-fenil-2-metil propil)-1-dietilfosfono-1-metil etil nitróxido
  - di-t-butilnitróxido
  - difenilnitróxido
  - 30 • t-butil-t-amil nitróxido

Una serie de otros procedimientos de polimerización, según los cuales pueden prepararse los copolímeros de bloque en modo de procedimiento alternativo, pueden seleccionarse del estado de la técnica:

- 35 El documento US 4.581.429 A divulga un procedimiento de polimerización por radicales de manera controlada, que usa como iniciador un compuesto de fórmula  $R^1R^2N-O-Y$ , en el que Y es una especie radicalaria libre, que puede polimerizar monómeros insaturados. Las reacciones presentan sin embargo en general bajas conversiones. Es especialmente problemática la polimerización de acrilatos, que discurre sólo con 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 divulga un procedimiento para la preparación de elastómeros termoplásticos con distribuciones de masas molares estrecha. El documento WO 96/24620 A1 describe un procedimiento de polimerización, en el que se usan compuestos de radicales muy especiales como por ejemplo nitróxidos que contienen fósforo, que se basan en imidazolidina. El documento WO 98/44008 A1 divulga nitroxilos especiales, que se basan en morfolinas, piperazinonas y piperazindionas. El documento DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones por radicales de manera controlada.
- 45

Correspondientes perfeccionamientos de las alcoxiaminas o bien de los correspondientes nitróxidos libres mejoran la eficacia para la preparación de poliácrlatos (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

50

Como otro procedimiento de polimerización controlada puede usarse de manera ventajosa para la síntesis de los copolímeros de bloque la polimerización por radicales por transferencia atómica (ATRP), usándose como iniciador preferentemente haluros monofuncionales o difuncionales secundarios o terciarios y para la abstracción del (de los) haluro(s) complejos de Cu, 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 han descrito además en los documentos US 5.945.491 A, US 5.854.364 A y US 5.789.487 A.

55

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

60

El polímero viviente se representa en general mediante la estructura  $P_L(A)-Me$ , siendo Me un metal del grupo I del sistema periódico, como por ejemplo litio, sodio o potasio y  $P_L(A)$  un bloque de polímero en crecimiento de los monómeros A. La masa molar del bloque de polímero que va a prepararse se predetermina mediante la proporción de concentración de iniciador con respecto a concentración de monómero. Para la construcción de la estructura de bloques para el copolímero de tribloque  $P(A)-P(B)-P(A)$  se añaden en primer lugar los monómeros A para la

65

construcción de un bloque de polímero P(A), entonces se une a continuación mediante adición de los monómeros B un bloque de polímero P(B) y a continuación se polimeriza mediante nueva adición de monómeros A otro bloque de polímero P(A). Como alternativa puede acoplarse P(A)-P(B)-M mediante un compuesto difuncional adecuado. De este modo son accesibles también copolímeros de bloque de estrella (P(B)-P(A))<sub>n</sub>.

5 Para la construcción de la estructura de bloques para el copolímero de tribloque inverso P(B)-P(A)-P(B) se añaden en primer lugar los monómeros B para la construcción de un bloque de polímero P(B), entonces se une a continuación mediante adición de los monómeros A un bloque de polímero P(A) y a continuación se polimeriza mediante nueva adición de monómeros B otro bloque de polímero P(B). Como alternativa puede acoplarse P(B)-P(A)-M mediante un compuesto difuncional adecuado. De este modo son accesibles también copolímeros de bloque de estrella (P(A)-P(B))<sub>n</sub>.

15 Como iniciadores de polimerización adecuados son apropiados por ejemplo n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio o octil-litio, no teniendo esta enumeración la exigencia de totalidad. Además se conocen iniciadores a base de complejos de samario para la polimerización de acrilatos (Macromolecules, 1995, 28, 7886) y pueden usarse en este caso.

20 Además pueden usarse también iniciadores difuncionales, tales como por ejemplo 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. Pueden usarse igualmente coiniadores. Los coiniadores adecuados son entre otros haluros de litio, alcóxidos de metal alcalino o compuestos de alquilaluminio. En una versión muy preferente se seleccionan los ligandos y coiniadores de modo que pueden polimerizarse directamente monómeros de acrilato, como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y no deben generarse en el polímero mediante una transesterificación con el correspondiente alcohol.

25 Como proceso de preparación muy preferente se realiza una variante de la polimerización RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*). El proceso de polimerización se ha descrito detalladamente por ejemplo en los documentos WO 98/01478A1 y WO 99/31144 A1. Para la preparación de copolímeros de tribloque son adecuados de manera especialmente ventajosa tritiocarbonatos de la estructura general R<sup>'''</sup>-S-C(S)-S-R<sup>'''</sup> (Macromolecules 2000, 33, 243-245), por medio de los cuales para la preparación de copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A) en una primera etapa se polimerizan monómeros para los bloques terminales P(A). En una segunda etapa se sintetiza a continuación el bloque central P(B). Tras la polimerización de los bloques terminales P(A) puede interrumpirse la reacción y reiniciarse. Además puede polimerizarse secuencialmente también sin interrupción de la reacción.

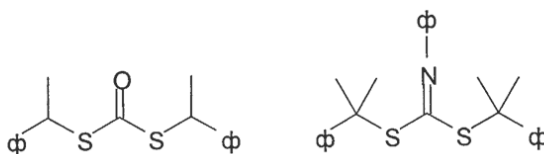
35 Para la preparación de copolímeros de tribloque inversos P(B)-P(A)-P(B) se polimerizan en una primera etapa monómeros para los bloques terminales P(B). En una segunda etapa se sintetiza a continuación el bloque central P(A). Tras la polimerización de los bloques terminales P(B) puede interrumpirse la reacción y reiniciarse. Además puede polimerizarse secuencialmente también sin interrupción de la reacción.

40 En una variante muy ventajosa se usan por ejemplo los tritiocarbonatos (VII) y (VIII) o los tiocompuestos (IX) y (X) para la polimerización, pudiendo ser  $\Phi$  un anillo de fenilo, que puede estar no funcionalizado o funcionalizado mediante sustituyentes alquilo o arilo, que están enlazados directamente o a través de puentes éster o éter, o un grupo ciano, o pudiendo ser un resto alifático saturado o insaturado. El anillo de fenilo  $\Phi$  puede llevar opcionalmente uno o varios bloques de polímero, por ejemplo polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o poli(met)acrilato, que puede estar estructurado de manera correspondiente a la definición para P(A) o P(B), o poliestireno, por nombrar sólo algunos. Las funcionalizaciones pueden ser por ejemplo halógenos, grupos hidroxilo, grupos epóxido, grupos que contiene nitrógeno o azufre, sin que esta lista reivindique totalidad.



(VII)

(VIII)

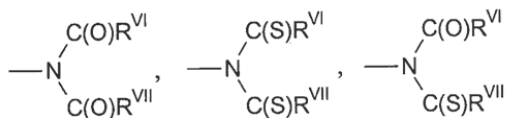


(IX)

(X)

Además pueden usarse tioésteres de la estructura general  $R^{IV}-C(S)-S-R^V$ , en particular para preparar sistemas asimétricos. A este respecto pueden seleccionarse  $R^{IV}$  y  $R^V$  independientemente entre sí y  $R^{IV}$  puede ser un resto de uno de los siguientes grupos i) a iv) y  $R^V$  un resto de uno de los siguientes grupos i) a iii):

- 5 i) alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$ , alqueno  $C_2$  a  $C_{18}$ , alquino  $C_2$  a  $C_{18}$ , en cada caso lineal o ramificado; arilo, fenilo, bencilo, heterociclos alifáticos y aromáticos.  
 ii)  $-NH_2$ ,  $-NH-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}R^{VII}$ ,  $-NH-C(O)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(O)-R^{VI}$ ,  $-NH-C(S)-R^{VI}$ ,  $-NR^{VI}-C(S)-R^{VII}$ ,



10

siendo  $R^{VI}$  y  $R^{VII}$  restos seleccionados independientemente entre sí del grupo i).

iii)  $-S-R^{VIII}$ ,  $-S-C(S)-R^{VIII}$ , pudiendo ser  $R^{VIII}$  un resto de uno de los grupos i) o ii).

iv)  $-O-R^{VIII}$ ,  $-O-C(O)-R^{VIII}$ , pudiendo ser  $R^{VIII}$  un resto seleccionado de uno de los grupos i) o ii).

- 15 En relación con las polimerizaciones que discurren por radicales de manera controlada mencionadas anteriormente se prefieren sistemas de iniciador que contienen adicionalmente otros iniciadores radicalarios para la polimerización, en particular iniciadores azoicos o de peroxo que forman radicales, que descomponen térmicamente. En principio son adecuados para ello sin embargo todos los iniciadores habituales conocidos para acrilatos. La producción de radicales centrados en C se ha descrito en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. E19a, pág. 60 y  
 20 siguientes. Estos procedimientos se usan de manera preferente. Ejemplos de fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Como algunos ejemplos no exclusivos de iniciadores radicalarios típicos se mencionan en el presente documento: peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, peróxido de di-terc-butilo, azodiisobutironitrilo, percarbonato de diisopropilo, peroxoato de terc-butilo, benzopinacol. En una variante muy preferente se usa como  
 25 iniciador radicalario 1,1'-azo-a-(ciclohexilnitrilo) (Vazo 88<sup>®</sup>, DuPont<sup>®</sup>) o 2,2-azo-a-(2-metilbutanonitrilo) (Vazo 67<sup>®</sup>, DuPont<sup>®</sup>). Además pueden usarse también fuentes de radicales que liberan radicales sólo bajo radiación UV.

En el proceso RAFT convencional se polimeriza en la mayoría de los casos sólo hasta bajas conversiones (documento WO 98/01478A1), para realizar distribuciones de peso molecular lo más estrecha posible. Mediante las  
 30 bajas conversiones pueden usarse estos polímeros sin embargo no como masas adhesivas sensibles a la presión y en particular no como adhesivos sensibles a la presión termoplásticos, dado que la alta proporción en monómeros residuales influyen negativamente en las propiedades técnicas de adhesión, los monómeros residuales impurificarían en el proceso de concentración el material reciclado de disolvente y mostrarían las correspondientes bandas autoadhesivas un comportamiento de desgasificación muy alto. La iniciación posterior (documento  
 35 PCT/EP01/06734) ofrece en este caso una salida.

De acuerdo con la invención se extrae el disolvente preferentemente en una prensa extrusora de concentración con presión reducida, para lo cual pueden usarse por ejemplo prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo, que separan por destilación preferentemente el disolvente en etapas de vacío distintas o iguales y disponen de un  
 40 precalentamiento de la alimentación.

Para el perfeccionamiento de acuerdo con la invención, en particular para el uso como masas adhesivas sensibles a la presión, pueden añadirse a las combinaciones que contienen copolímero de tribloque resinas adhesivas. En principio pueden usarse todas las resinas solubles en el correspondiente bloque de elastómero P(B). Las resinas  
 45 adhesivas adecuadas comprenden entre otras cosas colofonio y derivados de colofonio (ésteres de colofonio, también derivados de colofonio estabilizados mediante por ejemplo desproporcionamiento o hidrogenación), resinas de politerpeno, resinas de terpenofenol, resinas de alquilfenol, resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alifático-aromáticos, por nombrar sólo algunas. Preferentemente se seleccionan resinas que son compatibles preferentemente con el bloque de elastómero. La proporción en peso de las resinas en el copolímero de bloque  
 50 asciende normalmente a hasta el 40 % en peso, más preferentemente a hasta el 30 % en peso.

Para un tipo especial de realización de la invención pueden usarse también resinas que sean compatibles con el bloque de polímero P(A). Además pueden añadirse opcionalmente plastificantes (agentes de plastificación), cargas (por ejemplo fibras, negro de carbón, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferas macizas o huecas de vidrio, microesferas de otros materiales, ácido silícico, silicatos), agentes formadores de germen, agentes de expansión,  
 55 agentes de preparación de mezclas y/o agentes protectores frente al envejecimiento, por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes fotoprotectores.

Preferentemente se genera la resistencia interna (cohesión) de las combinaciones, en particular para el uso como  
 60 masa adhesiva sensible a la presión, mediante la reticulación física a través de los bloques de polímero P(A). La reticulación física así obtenida es normalmente termorreversible. En el sentido de una reticulación no reversible

pueden reticularse químicamente las combinaciones de manera adicional. Para ello pueden contener las combinaciones que contienen copolímero de bloque de acrilato opcionalmente sustancias reticuladoras compatibles.

5 Como reticuladores son adecuados por ejemplo quelatos de metal, isocianatos multifuncionales, aminas multifuncionales o alcoholes multifuncionales. También acrilatos multifuncionales pueden usarse ventajosamente como reticuladores para una radiación actínica.

10 Para la reticulación opcional con luz UV se añaden a los copolímeros de bloque que contienen poliacrilato, que se usan en los sistemas de acuerdo con la invención, fotoiniciadores que absorben UV. Los fotoiniciadores útiles que pueden usarse muy bien, son éteres de benzoína, como por ejemplo benzoilmetiléter y benzoilisopropiléter, acetofenonas sustituidas, como por ejemplo 2,2-dietoxiacetofenona (que puede obtenerse como Irgacure 651<sup>®</sup> de la empresa Ciba Geigy<sup>®</sup>), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona,  $\alpha$ -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.

15 Los fotoiniciadores mencionados anteriormente y otros que pueden usarse y otros del tipo Norrish I o Norrish II pueden contener los siguientes restos: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquilfenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, óxido de trimetilbenzoilfosfina, metiltiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoína, tioxantona, hexarilbisimidazol, triazina, o fluorenona, pudiendo estar sustituidos cada uno de estos restos adicionalmente con uno o varios átomos de halógeno y/o uno o varios grupos alquiloxi y/o uno o varios grupos amino o grupos hidroxilo. Un resumen representativo se proporciona por Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Múnich 1995. De manera complementaria puede asesorarse con Carroy *et al.* en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, Londres.

20 Un uso ventajoso de la combinación de acuerdo con la invención como masa adhesiva sensible a la presión es aquél para la preparación de bandas adhesivas sensibles a la presión de acrilato. Para ello se aplica por revestimiento la combinación sobre un soporte. Como material de soporte son adecuados en principio BOPP, PET, material no tejido, PVC, láminas metálicas, espuma o papeles separadores (glassine, HDPE, LDPE). El revestimiento se realiza a partir de la solución o a partir de la masa fundida.

25 Para el revestimiento a partir de la masa fundida se extrae el disolvente por tanto preferentemente en una prensa extrusora de concentración con presión reducida, para lo cual pueden usarse por ejemplo prensas extrusoras de un solo husillo o de doble husillo, que separan por destilación preferentemente el disolvente en etapas de vacío distintas o iguales y disponen de un precalentamiento de la alimentación.

35 El revestimiento se realiza ventajosamente mediante una boquilla de fusión o mediante una boquilla de extrusión sobre un material de soporte, generándose la orientación mediante estiraje de la película de banda adhesiva sensible a la presión. El revestimiento por extrusión se realiza a este respecto preferentemente mediante una boquilla de extrusión. Las boquillas de extrusión pueden subdividirse en tres categorías: boquilla en forma de T, boquilla de tipo cola de milano y boquilla en forma de estribo. Los tipos individuales se diferencian mediante la configuración de su canal de flujo.

40 Las combinaciones de copolímeros de bloque pueden usarse de manera excelente para la preparación de masas adhesivas sensibles a la presión de copolímero de bloque orientadas. Para ello se aplica por revestimiento preferentemente con una boquilla en forma de estribo sobre un soporte, y concretamente de manera que mediante un movimiento relativo de la boquilla con respecto al soporte se produzca una capa de polímero sobre el soporte. En el caso de revestimiento por boquillas de extrusión es la anchura de la boquilla en la salida mayor que el espesor de capa de la película de masa adhesiva sensible a la presión aplicada por revestimiento. La orientación se produce por 50 consiguiente mediante un estiraje. La orientación de la masa adhesiva sensible a la presión permanece tras el revestimiento mediante la auto-organización de la masa adhesiva sensible a la presión, es decir se forma una red física de dominios de bloque duro P(A). De manera análoga puede generarse una orientación de masas adhesivas sensibles a la presión de copolímero de bloque de acrilato también con el revestimiento con boquillas de extrusión.

55 La medición de la orientación de la masa adhesiva puede realizarse con un polarímetro, con dicroísmo infrarrojo o con dispersión de rayos X. Otro procedimiento especialmente preferente es la medición de la retrocontracción en la película libre. Estos procedimientos de medición se describen en detalle en los procedimientos de ensayo experimentales (véase el documento DE 101 56 088.5).

60 En el caso de que las combinaciones se reticulen adicionalmente, puede realizarse la reticulación por ejemplo mediante radiación UV breve en el intervalo de 200 a 400 nm con lámparas de presión media o alta presión de mercurio habituales en el comercio con una potencia de por ejemplo 80 a 240 W/cm o mediante reticulación térmica en un intervalo de temperatura entre 70 °C y 140 °C. Para la reticulación UV puede ser apropiado adaptar la potencia del irradiador a la velocidad de la banda o sombrear parcialmente la banda en caso de conducción lenta para reducir su carga térmica. El tiempo de irradiación depende del tipo de construcción y potencia de los 65 respectivos irradiadores.

En principio es también posible reticular las combinaciones tras el revestimiento con haces de electrones. Los dispositivos de irradiación típicos, que pueden usarse, son sistemas de cátodos lineales, sistemas de escaneado o bien sistemas de cátodos segmentados, siempre y cuando se trate de aceleradores de haces de electrones. Una descripción detallada del estado de la técnica y los parámetros de procedimiento más importantes se encuentran 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 típicas tensiones de aceleración se encuentran en el intervalo entre 50 kV y 500 kV, preferentemente 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación aplicadas oscilan entre 5 y 150 kGy, en particular entre 20 y 100 kGy.

Además es contenido de la invención el uso de las combinaciones de acuerdo con la invención como masas adhesivas sensibles a la presión para la fabricación de bandas adhesivas sensibles a la presión de un solo lado y de doble lado así como para cintas de transferencia.

Las estructuras de producto a modo de ejemplo para sistemas adhesivos sensibles a la presión fabricados con las combinaciones de acuerdo con la invención pueden ser ventajosamente:

- sistemas adhesivos sensibles a la presión con una estructura de producto de una sola capa, estando constituida la capa por una masa adhesiva sensible a la presión que corresponde a la descripción anterior;
- sistemas adhesivos sensibles a la presión con una estructura de producto de múltiples capas, en particular una estructura de producto de dos o tres capas, estando constituida al menos una de las capas por una masa adhesiva sensible a la presión que corresponde a la descripción anterior y presentando preferentemente un espesor de al menos 10  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de al menos 25  $\mu\text{m}$ , y estando constituida preferentemente una de las otras capas por un elastómero,
- sistemas adhesivos sensibles a la presión con al menos una capa de soporte.

Para la fabricación de sistemas que pueden formar tiras pueden estar estructuradas las bandas adhesivas sensibles a la presión en particular tal como sigue por:

- a) láminas de adhesivo de una sola capa que están constituidas por una capa adhesiva sensible a la presión, que como polímero base contiene una combinación de copolímero de tribloque de acuerdo con la invención.
- b) láminas de adhesivo de múltiples capas, que como capa adhesiva sensible a la presión contienen en uno o los dos lados una o varias combinaciones de copolímero de tribloque de acuerdo con la invención.

Es especialmente ventajoso para los sistemas que pueden formar tiras de acuerdo con la invención cuando la masa adhesiva sensible a la presión presenta un alargamiento de rotura de al menos el 300 % y una resistencia a la tracción de al menos 3 MPa. (procedimiento de prueba véase el documento DE 101 29 608.8).

#### Experimentos

Los siguientes procedimientos de prueba se usaron para evaluar las propiedades técnicas de adhesión de los sistemas adhesivos sensibles a la presión fabricados.

#### Procedimientos de prueba

##### Prueba de fuerza adhesiva de 180 ° (prueba A)

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva sensible a la presión aplicada por revestimiento sobre papel separador siliconado se laminó sobre una lámina de PET de 25  $\mu\text{m}$  de espesor dotada de una imprimación Saran y a continuación se aplicó esta muestra de banda adhesiva sensible a la presión sobre una placa de acero. La tira adhesiva sensible a la presión se aplicó con presión dos veces con un peso de 2 kg sobre el sustrato. La banda adhesiva se retiró a continuación inmediatamente con 30 mm/min y en un ángulo de 180 ° del sustrato. Las placas de acero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de medición están indicados en N/cm y están promediados a partir de tres mediciones. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en condiciones climatizadas.

##### Cromatografía de permeación en gel (CPG) prueba B)

La determinación de los pesos moleculares promedio  $M_n$  (promedio en número) y  $M_w$  (promedio en peso) y la polidispersidad  $D$  se realizó mediante cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se usó THF con ácido trifluoroacético al 0,1 % en volumen. La medición se realizó a 25 °C. Como columna previa se usó PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$ , 10<sup>3</sup> Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usaron las columnas PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$ , 10<sup>3</sup> así como 10<sup>5</sup> y 10<sup>6</sup> con respectivamente DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras ascendía a 4 g/l, el caudal a 1,0 ml por minuto. Se midió frente a patrones de poliestireno.

65

Tiempos de permanencia de cizallamiento (prueba C)

La prueba se realizó de acuerdo con PSTC-7. Sobre una lámina de PET de 25  $\mu\text{m}$  de espesor se aplica una capa adhesiva sensible a la presión de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. Una tira de 1,3 cm de ancho de esta muestra se pega sobre una placa de acero pulida en una longitud de 2 cm con un rodillo de 2 kg mediante arrollamiento doble tres veces. Las placas se equilibran durante 30 min en condiciones de prueba (temperatura y humedad del aire), sin embargo sin carga. Entonces se cuelga el peso de prueba de modo que se produzca una sollicitación de cizallamiento de manera paralela a la superficie de adhesión, y se mide el tiempo hasta que falla la adhesión. Si se consigue un tiempo de retención de 10.000 min, entonces se interrumpe el ensayo antes de que falle la unión adhesiva.

Preparación de muestras de prueba*Preparación de un regulador RAFT:*

La preparación del regulador tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo se realizó partiendo de bromuro de 2-feniletilo con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio según las instrucciones de Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Rendimiento 72 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7,20-7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1 H); 3,71 ppm (m, 1 H); 1,59 ppm (d, 3 H); 1,53 ppm (d, 3H).

Preparación de los copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A):Preparación de poliestireno (PS1):

En un reactor de 2 l convencional para la polimerización por radicales se disponen con atmósfera de nitrógeno 362 g de estireno y 3,64 g de regulador tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo. Se calienta hasta una temperatura interna de 110 °C y se inicia con 0,15 g de Vazo 67<sup>®</sup> (DuPont). Tras un tiempo de reacción de 10 horas se añaden 100 g de tolueno. Tras un tiempo de reacción de 24 horas se inicia con otros 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup> y se polimeriza durante otras 24 horas. Durante la polimerización aumenta la viscosidad notablemente. Para la compensación se añaden 150 g de tolueno como dilución final tras 48 horas.

Para la purificación se precipitó el polímero en 4,5 litros de metanol, se separó por filtración a través de una frita y a continuación se secó en el armario de secado a vacío.

La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente a patrones de poliestireno dio como resultado  $M_n = 29300$  g/mol y  $M_w = 35500$  g/mol.

Preparación de poliestireno (PS2):

En un reactor de 2 l convencional para la polimerización por radicales se disponen con atmósfera de nitrógeno 1500 g de estireno y 9,80 g de regulador tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo. Se calienta hasta una temperatura interna de 120 °C y se inicia con 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup> (DuPont). Tras un tiempo de reacción de 24 horas se añaden 200 g de tolueno y se inicia con otros 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup>. Tras un tiempo de reacción de 36 horas se añaden otros 200 g de tolueno. Durante la polimerización aumenta la viscosidad notablemente. Tras 48 horas se interrumpe la polimerización.

Para la purificación se precipitó el polímero en 4,5 litros de metanol, se separó por filtración a través de una frita y a continuación se secó en el armario de secado a vacío.

La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente a patrones de poliestireno dio como resultado  $M_n = 36.100$  g/mol y  $M_w = 44.800$  g/mol.

Copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A) (T1)

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 44,7 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (PS1), 442 g de acrilato de 2-etilhexilo, 35 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont). Tras 20 minutos de conducción de argón y doble desgasificación se elevó la temperatura del reactor con agitación hasta 70 °C y se polimerizó durante 24 h y entonces se inició posteriormente con 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup> (DuPont). Tras finalizar la polimerización tras 48 h mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente se separó el disolvente para el aislamiento de la masa fundida en un armario de secado a vacío a 50 °C y 10 mm de presión. La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente a patrones de poliestireno dio como resultado  $M_n = 104.700$  g/mol y  $M_w = 204.100$  g/mol.

Copolímero de tribloque P(A)-P(B) =P(A)(T2)

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 45,9 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (PS1), 442 g de acrilato de 2-etilhexilo, 17 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa

DuPont). Tras 20 minutos de conducción de argón y doble desgasificación se elevó la temperatura del reactor con agitación hasta 70 °C y se polimerizó durante 24 h y entonces se inició con 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup> (DuPont). Tras finalizar la polimerización tras 48 h mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente se separó el disolvente para el aislamiento de la masa fundida en un armario de secado a vacío a 50 °C y 10 mm de presión. La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente a patrones de poliestireno dio como resultado  $M_n = 90.900$  g/mol y  $M_w = 182.000$  g/mol.

#### Copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A)(T3)

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 700 g de poliestireno funcionalizado con tritiocarbonato (PS2), 3063 g de acrilato de n-butilo y 1600 g de acetona. Con agitación y gas nitrógeno se elevó la temperatura hasta 65 °C de temperatura interna y se añadieron 0,1 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont). Se elevó la temperatura del reactor con agitación hasta 70 °C y se polimerizó durante 24 h y entonces se inició posteriormente con 0,1 g de Vazo 67<sup>®</sup> (DuPont). Tras finalizar la polimerización tras 48 h mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente se separó el disolvente para el aislamiento de la masa fundida en un armario de secado a vacío a 50 °C y 10 mm de presión. La realización de la cromatografía de permeación en gel (prueba B) frente a patrones de poliestireno dio como resultado  $M_n = 111.300$  g/mol y  $M_w = 197.000$  g/mol.

Los copolímeros de tribloque mencionados anteriormente se usaron tanto como componentes de mezcla como también como sustancias de referencia. Para la evaluación técnica de adhesivo se aplicaron mediante revestimiento estos polímeros a partir de la solución sobre una lámina de PET de 25  $\mu\text{m}$  de espesor y con imprimación Saran y a continuación se liberaron del disolvente en un armario de secado. La aplicación de masa ascendía en cada caso a 50 g/m<sup>2</sup>. Para la evaluación técnica de adhesivo se realizaron los procedimientos de prueba A y C.

#### Preparación de los copolímeros de tribloque inversos P(B)-P(A)-P(B):

##### Copolímero de tribloque P(B)-P(A)-P(B) (IT1):

En un recipiente Schlenk de 2000 ml se introdujeron 800 g de acrilato de 2-etilhexilo, 63 g de ácido acrílico, 400 ml de acetona, 0,64 g de tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo y 0,12 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont), el recipiente se desgasificó tres veces y entonces se realizó bajo argón la polimerización. Para la iniciación se elevó la temperatura hasta 60 °C y se polimerizó con agitación durante 8 h. Entonces se separaron de manera destilativa a vacío el disolvente y los monómeros restantes y se añadieron 150 ml de tolueno así como 86,3 g de estireno. Tras un tiempo de reacción de otras 24 h a 90 °C se inició posteriormente con 0,1 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont) y tras 48 h se enfrió para el aislamiento hasta TA, el polímero se disolvió en 800 ml de diclorometano y entonces se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado hasta -78 °C) con agitación fuerte. El precipitado se separó por filtración a través de una frita enfriada y entonces se analizó por medio de CPG ( $M_n = 90200$  g/mol,  $M_{w/n} = 1,92$ ).

##### Copolímero de tribloque P(B)-P(A)-P(B) (IT2):

En un recipiente Schlenk de 2000 ml se introdujeron 800 g de acrilato de 2-etilhexilo, 30,8 g de ácido acrílico, 400 ml de acetona, 0,64 g de tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo y 0,12 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont), el recipiente se desgasificó tres veces y entonces se realizó bajo argón la polimerización. Para la iniciación se elevó la temperatura hasta 60 °C y se polimerizó con agitación durante 8 h. Entonces se separaron de manera destilativa a vacío el disolvente y los monómeros restantes y se añadieron 150 ml de tolueno así como 83,8 g de estireno. Tras un tiempo de reacción de otras 24 h a 90 °C se inició posteriormente con 0,1 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont) y tras 48 h se enfrió para el aislamiento hasta TA, el polímero se disolvió en 800 ml de diclorometano y entonces se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado hasta -78 °C) con agitación fuerte. El precipitado se separó por filtración a través de una frita enfriada y entonces se analizó por medio de CPG ( $M_n = 82400$  g/mol,  $M_{w/n} = 1,85$ ).

##### Copolímero de tribloque P(B)-P(A)-P(B) (IT3):

En un recipiente Schlenk de 2000 ml se introdujeron 800 g de acrilato de n-butilo, 400 ml de tolueno, 0,64 g de tritiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo y 0,12 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont), el recipiente se desgasificó tres veces y entonces se realizó bajo argón la polimerización. Para la iniciación se elevó la temperatura hasta 60 °C y se polimerizó con agitación durante 8 h. Entonces se separaron de manera destilativa a vacío el disolvente y los monómeros restantes y se añadieron 250 ml de tolueno así como 120 g estireno. Tras un tiempo de reacción de otras 24 h a 90 °C se inició posteriormente con 0,1 g de Vazo 67<sup>™</sup> (empresa DuPont) y tras 48 h se enfrió para el aislamiento hasta TA, el polímero se disolvió en 800 ml de diclorometano y entonces se precipitó en 8,0 l de metanol (enfriado hasta -78 °C) con agitación fuerte. El precipitado se separó por filtración a través de una frita enfriada y entonces se analizó por medio de CPG ( $M_n = 98400$  g/mol,  $M_{w/n} = 1,81$ ).

Preparación de las combinaciones de polímero de P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B):

Instrucciones generales:

5 Los copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A) y P(B)-P(A)-P(B) liberados de disolvente se combinaron en las correspondientes proporciones cuantitativas y a continuación se preparó una solución al 30 % en tolueno. Para la evaluación técnica de adhesivo se aplicaron mediante revestimiento estos polímeros a partir de la solución sobre una lámina de PET de 25 m de espesor y con imprimación Saran y se liberó a continuación del disolvente en un armario de secado. La aplicación de masa ascendía en cada caso a 50 g/m<sup>2</sup>. Para la evaluación técnica de adhesivo se realizaron los procedimientos de prueba A y C.

Ejemplo 1:

15 A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T1) se añadieron 30 g de P(B)-P(A)-P(B) (IT1).

Ejemplo 2:

A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T2) se añadieron 30 g de P(B)-P(A)-P(B) (IT2).

20 Ejemplo 3:

A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T3) se añadieron 30 g de P(B)-P(A)-P(B) (IT3).

Ejemplo 4:

25 A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T3) se añadieron 20 g de P(B)-P(A)-P(B) (IT3).

Ejemplo 5:

30 A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T3) se añadieron 40 g de P(B)-P(A)-P(B) (IT3).

Preparación de las combinaciones de polímero de P(A)-P(B)-P(A) y P(B) :

Ejemplo de referencia R1:

35 A 100 g de P(A)-P(B)-P(A) (T3) se añadieron 40 g de poli(acrilato de butilo) con un peso molecular promedio  $M_w = 210000$  g/mol y  $M_{w/n} = 3,42$  (véase la prueba B) y se preparó la mezcla.

Resultados

40 Para la comprobación del procedimiento de acuerdo con la invención se prepararon en primer lugar algunos copolímeros de tribloque convencionales del tipo P(A)-P(B)-P(A). Los polímeros preparados se diferencian por su composición de bloque central como también por la proporción de los bloques terminales P(B). Para evaluar los efectos de la combinación de polímero de copolímeros de tribloque convencionales y copolímeros de tribloque inversos se determinaron en primer lugar las propiedades técnicas de adhesión de las sustancias de referencia (copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A)). Los resultados están representados en la tabla 1.

Tabla 1 (sustancias de referencia)		
Copolímeros de tribloque P(A)-P(B)-P(A)	KK-acero [N/cm]	SSZ 10 N TA [min]
T1	5,1	+10000
T2	3,8	+10000
T3	3,6	+10000

KK: fuerza adhesiva sobre acero

SSZ: tiempos de permanencia de cizallamiento a temperatura ambiente y 10 N de carga 50 g/m<sup>2</sup> de aplicación de masa

De la tabla 1 puede deducirse que la fuerza adhesiva depende de la composición del bloque central. Además presentan todos los copolímeros de tribloque una cohesión muy alta, tal como puede deducirse de los tiempos de permanencia de cizallamiento superiores a 10000 minutos.

55 Para el procedimiento de acuerdo con la invención se prepararon distintas combinaciones de polímero (ejemplos 1 - 5). Los copolímeros de tribloque inversos añadidos tienen aproximadamente la misma composición de comonomeros de P(A) y P(B), sin embargo se diferencian mediante el peso molecular de los bloques individuales. Por regla general tienen los copolímeros de tribloque inversos un peso molecular promedio algo más bajo. Se



añadieron en primer lugar siempre 30 g del copolímero de tribloque inverso. Además se realizó sin embargo también con los ejemplos 3 - 5 una variación de las proporciones cuantitativas. Para cuantificar el efecto de la combinación de polímero se realizaron de nuevo las pruebas técnicas de adhesión. Los resultados están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2		
Ejemplos	KK-acero [N/cm]	SSZ 10 N TA [min]
1	5,8	+10000
2	4,5	+10000
3	4,4	+10000
4	4,0	+10000
5	5,1	+10000
R1	5,7	1345

- 5 KK: fuerza adhesiva sobre acero  
 SSZ: tiempos de permanencia de cizallamiento a temperatura ambiente y 10 N de carga  
 50 g/m<sup>2</sup> de aplicación de masa
- 10 Con los ejemplos 1 - 5 se demostró que mediante la adición de los copolímeros de tribloque inversos P(B)-P(A)-P(B) se conseguía en todos los casos un aumento de la fuerza adhesiva. Además se conservaba en todos los casos la buena cohesión de la masa adhesiva. Adicionalmente se añadió el ejemplo de referencia 1, dado que podría describir otro modo para el aumento de la fuerza adhesiva, por ejemplo, la adición de un polímero con composición idéntica a P(B) del copolímero de tribloque P(A)-P(B)-P(A). Esto funciona realmente, sin embargo en este caso
- 15 pierde la masa adhesiva sensible a la presión R1 la cohesión. Este fenómeno es conocido de muchas adiciones que aumentan la fuerza adhesiva. En el caso de las combinaciones de polímero de acuerdo con la invención se conserva la cohesión. Todas las combinaciones de polímero eran transparentes, lo que indicaba una buena miscibilidad.

## REIVINDICACIONES

1. Combinación de al menos dos componentes K1 y K2, basándose cada componente en al menos un copolímero de bloque C1 o bien C2,
- 5
- presentando el al menos un copolímero de bloque C1 del componente K1 al menos la unidad P(A1)-P(B1)-P(A1) constituida por al menos un bloque de polímero P(B1) y al menos dos bloques de polímero P(A1), en la que
    - P(A1) independientemente entre sí representa bloques de homo- o copolímero de monómeros A1, presentando los bloques de polímero P(A1) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
    - 10 - P(B1) representa un bloque de homo- o copolímero de monómeros B1, presentando el bloque de polímero P(B1) una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,
    - los bloques de polímero P(A1) y P(B1) no son miscibles de manera homogénea entre sí,
  - presentando el al menos un copolímero de bloque C2 del componente K2 al menos la unidad P(B2)-P(A2)-P(B2) constituida por al menos dos bloques de polímero P(B2) y al menos un bloque de polímero P(A2), y en la que
    - 15 - P(A2) representa un bloque de homo- o copolímero de monómeros A2, presentando el bloque de polímero P(A2) una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
    - P(B2) representa independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de monómeros B2, presentando los bloques de polímero P(B2) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,
    - 20 - los bloques de polímero P(A2) y P(B2) no son miscibles entre sí de manera homogénea,
  - seleccionándose los bloques de polímero monoméricos P(B1) y P(B2) en cada caso del 75 % al 100 % en peso del grupo de los derivados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de la estructura general  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ ; con  $\text{R}^1 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^2 = \text{H}$  o restos de hidrocarburo lineales, ramificados o en forma de anillo, saturados o insaturados con 1 a 30 átomos de carbono,
  - 25 • y formando la combinación un sistema al menos de dos fases.
2. Combinación según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción V de la cantidad  $m_{K2}$  usada en la combinación del componente K2 con respecto a la cantidad  $m_{K1}$  usada en la combinación del componente K1 asciende a hasta 250 partes en peso de K2 por 100 partes en peso de K1, por tanto,  $V = m_{K2}/m_{K1} \leq 2,5$ .
- 30
3. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los bloques P(A1) son compatibles con los bloques P(A2) y/o en cada caso sus correspondientes polímeros P'(A1) con P'(A2) y/o los bloques P(B1) son compatibles con los bloques P(B2) y/o en cada caso sus correspondientes polímeros P'(B1) con P'(B2).
- 35
4. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los bloques de polímero P(A1) y los bloques de polímero P(A2) y/o los bloques de polímero P(B1) y los bloques de polímero P(B2) tienen una composición de homo- y/o copolímero idéntica.
- 40
5. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la longitud de cadena promedio LB2 de los bloques de polímero P(B2) del copolímero de bloque C2 no sobrepasa la longitud de cadena promedio LB1 del bloque de polímero P(B1) del copolímero de bloque C1, siendo ventajosamente LB2 al menos un 10 % más pequeña que LB1, siendo muy ventajosamente LB2 al menos un 20 % más pequeña que LB1.
- 45
6. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como copolímero de bloque C2 se añaden polímeros de estrella del tipo  $[\text{P}(\text{A}2)\text{-P}(\text{B}2)]_n\text{X}$ ,
- representando  $n = 3$  a 12 y X una unidad de ramificación multifuncional, o sea, un elemento estructural químico a través del cual están enlazados entre sí los brazos de polímero  $[\text{P}(\text{A}2)\text{-P}(\text{B}2)]$ ,
  - 50 - representando los bloques de polímero P(A2) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros A2, presentando los bloques de polímero P(A2) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
  - y representando los bloques de polímero P(B2) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros B2, presentando los bloques de polímero P(B2) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C.
  - 55
7. Combinación según la reivindicación 6, caracterizada por que se diferencian al menos dos de los n brazos de polímero  $[\text{P}(\text{A}2)\text{-P}(\text{B}2)]$  de los polímeros de estrella en su longitud de cadena y/o su estructura química, por que en particular están presentes n brazos de polímero distintos.
- 60

8. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero de bloque C1 presenta al menos uno de los siguientes criterios:

- una masa molar  $M_n$  entre 10 000 y 600 000 g/mol, preferentemente entre 30 000 y 400 000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 50 000 y 300 000 g/mol,
- una polidispersidad  $D = M_w/M_n$  no superior a 3,
- una proporción de los bloques de polímero P(A1) entre el 5 % y el 49 % en peso, preferentemente entre el 7,5 % y el 35 % en peso, en particular entre el 10 % y el 30 % en peso, con respecto a la composición del copolímero de bloque C1.

9. Combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que además

- se añade al menos un copolímero de dibloque C3 de fórmula general P(A3)-P(B3),
  - representando los bloques de polímero P(A3) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros A3, presentando los bloques de polímero P(A) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
  - y representando los bloques de polímero P(B3) independientemente entre sí bloques de homo- o copolímero de los monómeros B3, presentando los bloques de polímero P(B3) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,
- y/o con al menos un polímero P'(A4) y/o P'(B4),
  - representando los polímeros P'(A4) homo- y/o copolímeros de los monómeros A4, presentando los polímeros P'(A4) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de + 20 °C a + 175 °C,
  - representando los polímeros P'(B4) homo- y/o copolímeros de los monómeros B4, presentando los polímeros P'(B4) en cada caso una temperatura de ablandamiento en el intervalo de - 130 °C a + 10 °C,
  - y siendo miscibles preferentemente los polímeros P'(A4) con los bloques de polímero P(A1), P(A2) y/o P(A3) y/o los polímeros P'(A4) con los bloques de polímero P(B1), P(B2) y/o P(B3).

10. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero de dibloque presenta uno o varios de los siguientes criterios:

- una masa molar  $M_n$  entre 5000 y 600 000 g/mol, preferentemente entre 15 000 y 400 000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 30 000 y 300 000 g/mol,
- una polidispersidad  $D = M_w/M_n$  no superior a 3,
- una proporción de los bloques de polímero P(A) entre el 3 % y el 50 % en peso, preferentemente entre el 5 % y el 35 % en peso, con respecto a la composición de copolímero de dibloque.

11. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la combinación se procesa posteriormente a partir de la masa fundida, por que esta se aplica en particular sobre un soporte.

12. Uso de una combinación según al menos una de las reivindicaciones anteriores como base para una masa adhesiva sensible a la presión, en particular para una masa adhesiva sensible a la presión para una banda adhesiva sensible a la presión, encontrándose la masa adhesiva sensible a la presión como película de un solo lado o de doble lado sobre un soporte.