

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 578**

51 Int. Cl.:

C08F 255/10 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C09J 191/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2014 PCT/EP2014/073305**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082142**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2014 E 14790627 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3077431**

54 Título: **Composición polimérica multifásica**

30 Prioridad:

03.12.2013 DE 102013224772

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

26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAPENBROOCK, MARTEN y
PRENZEL, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 665 578 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

Composición polimérica multifásica

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una composición polimérica multifásica que comprende un copolímero tipo peine (A) con una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo discontinua así como al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), que son solubles en la fase hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), así como, opcionalmente, otros aditivos. Aparte de eso, la presente invención se refiere a masas adhesivas sensibles a la presión, que comprenden la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención así como el uso de estas masas adhesivas sensibles a la presión para el pegado de objetos, en particular para el pegado de objetos con superficies no polares. Asimismo, se describe un procedimiento para preparar la composición polimérica multifásica.

15 Estado general de la técnica

Por el estado de la técnica se conocen composiciones poliméricas adhesivas sensibles a la presión a base de acrilatos. A causa de su resistencia a los productos químicos, las masas adhesivas a base de acrilato son especialmente adecuadas para la adhesión en aplicaciones industriales, y las composiciones poliméricas descritas en el estado de la técnica se emplean en el caso de la adhesión de distintos sustratos. Sin embargo, en las composiciones conocidas resulta desventajoso que su aplicación sobre sustratos con superficies de escasa energía (denominados materiales de baja energía superficial, «low surface energy», en lo sucesivo también materiales «LSE») sea difícil. Por una parte, esto se manifiesta en la fuerza adhesiva de las masas adhesivas sensibles a la presión conocidas sobre sustratos no polares como polipropileno o acero recubierto con barnices LSE, así como, por otra parte, en la velocidad a la que se obtienen las máximas fuerzas adhesivas. Como motivo principal de las bajas fuerzas adhesivas de masas adhesivas sensibles a la presión a base de acrilato conocidas sobre superficies no polares se considera la diferencia de las energías superficiales de las composiciones poliméricas conocidas y de los materiales LSE así como la falta de puntos de conexión adecuados dentro de las superficies LSE para enlaces covalentes o fuertemente no covalentes. En este sentido, la adhesión entre composiciones poliméricas a base de acrilato conocidas y superficies LSE se basa fundamentalmente en fuerzas de Van der Waals más débiles.

Un enfoque para conformar mayores fuerzas adhesivas entre superficies LSE y composiciones poliméricas a base de poliacrilatos consiste en el uso de resinas adhesivas. Otro enfoque usa denominadas capas de fondo (*primer*), es decir, agentes adhesivos, para aumentar la energía superficial de los sustratos LSE. Mientras que la utilización de capas de fondo es costosa, el uso de resinas adhesivas da como resultado una disminución de la cohesión de la composición polimérica, lo cual pueda dar como resultado una rotura de la unión bajo carga.

Con este trasfondo, el documento US 2010/0266837 A1 revela masas adhesivas sensibles a la presión que comprenden un copolímero tipo peine y un compuesto hidrocarburo con un peso molecular de al menos 1000 g/mol. Sin embargo, los resultados de estas masas adhesivas sensibles a la presión descritas en el estado de la técnica siguen sin ser satisfactorios, y existe una necesidad básica de masas adhesivas sensibles a la presión que presentan buenas fuerzas adhesivas sobre superficies no polares sin que tenga que verse comprometida la cohesión. Aparte de eso, dichas masas adhesivas sensibles a la presión deberían presentar una buena resistencia a los productos químicos y conformar altas fuerzas adhesivas ya después de un breve período de tiempo.

45 Objetivo de la presente invención

En este sentido, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición una composición polimérica mejorada.

50 Resumen de la presente invención

La presente invención se dirige a este objetivo y a los problemas del estado de la técnica al ponerse a disposición una composición polimérica multifásica que comprende

- 55 - 30-64 partes en peso, preferentemente 45-60 partes en peso de un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse por polimerización de una mezcla de comonómeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, y que conforma una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua;
- 60 - 36-70 partes en peso, preferentemente 40-55 partes en peso de al menos dos compuestos de hidrocarburo (B-1) y (B-2) solubles en la fase hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A);
- así como, opcionalmente, hasta 20 partes en peso, preferentemente 0-5 partes en peso de otros aditivos, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica,

65

comprendiendo la mezcla de comonómeros: el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico,

- 5 anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (siglas en inglés para «calorimetría diferencial de barrido») (método de medición A2), de más de 40 °C, preferentemente de más de 80 °C; y el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una
10 temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de 40 °C o menor, preferentemente de 25 °C o menor, preferentemente seleccionados comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo; y comprendiendo los al menos dos compuestos hidrocarburo una resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y una resina de hidrocarburo (B-2) con un
15 punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C.

Aparte de eso, la presente invención se refiere a procedimientos para preparar la composición polimérica multifásica, que comprende las etapas

- 20 - polimerizar una mezcla de comonómeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, conformando un copolímero tipo peine (A) con una cadena principal de acrilato y cadenas laterales de hidrocarburo, comprendiendo la mezcla de comonómeros:
- 25 ■ el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de más de 40 °C, preferentemente de más de 80
30 °C; y
- 35 ■ el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de 40 °C o menor, preferentemente de 25 °C o menor, preferentemente seleccionados comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo;
- 40 - mezclar 30-64 partes en peso del copolímero tipo peine (A) así obtenido con 36-70 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica, de al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), que son compatibles con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), siendo (B-1) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y siendo (B-2) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C;
- 45 - dado el caso, mezclar con otros aditivos;
- así como, opcionalmente, reticular grupos funcionales reactivos.

El copolímero tipo peine (A) descrito en el presente documento conforma una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua en cuanto a pluralidad de cadenas poliméricas de moléculas de copolímero tipo peine individuales entran en contacto unas con otras, por ejemplo, tras eliminar un disolvente. En este sentido, las cadenas principales de acrilato y las cadenas laterales de hidrocarburo se asocian de tal manera que se produce una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo discontinua.

Las composiciones poliméricas multifásicas de acuerdo con la invención presentan al menos dos fases, a saber, al menos una fase hidrocarburo Kw1 y una fase acrilato. La presencia de estas fases se deduce de la determinación de las temperaturas de transición vítrea estáticas de la composición polimérica mediante DSC. Como alternativa a esto o de manera complementaria, la presencia de las distintas fases puede detectarse mediante análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) (método de medición A3). En este sentido, en una denominada medición de barrido de temperatura se miden dos o varias transiciones vítreas que se producen de los componentes individuales de la composición. A causa de la combinación especial del copolímero tipo peine (A) y de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) en las relaciones mencionadas, la composición es estable a pesar de las distintas fases, es decir, no se produce ninguna separación de fases macroscópica en el copolímero tipo peine (A), por una parte, y los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), por otra parte.

65 Las composiciones poliméricas multifásicas de acuerdo con la invención han resultado ser especialmente adecuadas en el caso del pegado de objetos con superficies LSE. Aparte de eso, son resistentes a los productos químicos y a

los rayos UV y muestran una alta cohesión tanto a temperatura ambiente (25 °C) como a altas temperaturas, lo cual se manifiesta en altas resistencias al cizallamiento. De manera sorprendente, las composiciones poliméricas garantizan aun así un flujo rápido sobre superficies de objetos de escasa energía y superficies recubiertas con barnices LSE así como sobre otros materiales LSE, lo cual posibilita la conformación de altas fuerzas adhesivas después de un breve período de tiempo. Aparte de eso, las composiciones poliméricas multifásicas de acuerdo con la invención permiten la puesta a disposición de masas adhesivas sensibles a la presión transparentes. En otro aspecto, la presente invención se refiere en este sentido a masas adhesivas sensibles a la presión, preferentemente a masas adhesivas sensibles a la presión transparentes, que comprenden la composición polimérica multifásica descrita en el presente documento. Aparte de eso, se describe el uso de las masas adhesivas sensibles a la presión para el pegado de objetos, en particular para el pegado de objetos con escasas energías superficiales (materiales LSE). En el sentido de la presente invención, por tales materiales LSE también se entienden materiales que en realidad no representan ningún material LSE, pero cuyas superficies se comportan como materiales LSE en comparación con masas adhesivas a causa de un recubrimiento, por ejemplo, con una capa de un barniz LSE.

15 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, el objetivo anteriormente descrito se resuelve por una composición polimérica multifásica, que comprende

- 20 - 30-64 partes en peso, preferentemente 45-60 partes en peso de un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse por polimerización de una mezcla de comonomeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, y que conforma una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua;
- 25 - 36-70 partes en peso, preferentemente 40-55 partes en peso de al menos dos compuestos de hidrocarburo (B-1) y (B-2) solubles en la fase hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A);
- así como, opcionalmente, hasta 20 partes en peso, preferentemente 0-5 partes en peso de otros aditivos, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica,

30 comprendiendo la mezcla de comonomeros: el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonomeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonomero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de más de 40 °C, preferentemente de más de 80 °C; y el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonomeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonomeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de 40 °C o menor, preferentemente de 25 °C o menor, preferentemente seleccionados comonomeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo; y comprendiendo los al menos dos compuestos hidrocarburo una resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y una resina de hidrocarburo (B-2) con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C.

45 En una forma de realización preferente, la composición polimérica descrita en el presente documento está caracterizada por que el copolímero tipo peine (A) puede obtenerse por polimerización de una mezcla que comprende el 50-99 por ciento en peso de la mezcla de comonomeros así como el 1-50 por ciento en peso del macrómero, preferentemente el 75-95 por ciento en peso de la mezcla de comonomeros así como el 5-25 por ciento en peso del macrómero, más preferentemente el 85-90 por ciento en peso de la mezcla de comonomeros así como el 10-15 por ciento en peso del macrómero, con respecto al peso total de la mezcla de comonomeros y del al menos un macrómero.

50 En otra forma de realización de la invención, la composición polimérica contiene adicionalmente un compuesto hidrocarburo (C), cuyo peso molecular promedio (M_n) asciende a más de 1000 g/mol. En otra forma de realización, la composición polimérica contiene al menos un aditivo, seleccionado del grupo que consta de plastificantes, aceites y resinas solubles en la fase acrilato del copolímero tipo peine (A), preferentemente ésteres de colofonia y/o resinas fenólicas de terpeno.

55 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a procedimientos para preparar una composición polimérica multifásica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas

- 60 - polimerizar una mezcla de comonomeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, conformando un copolímero tipo peine (A) con una cadena principal de acrilato y cadenas laterales de hidrocarburo, comprendiendo la mezcla de comonomeros:

65

- 5 ■ el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de más de 40 °C, preferentemente de más de 80 °C; y
- 10 ■ el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de 40 °C o menor, preferentemente de 25 °C o menor, preferentemente seleccionados comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo;
- 15 - mezclar 30-64 partes en peso del copolímero tipo peine (A) así obtenido con 36-70 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica, de al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), que son compatibles con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), siendo (B-1) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y siendo (B-2) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C;
- 20 - dado el caso, mezclar con otros aditivos;
- así como, opcionalmente, reticular grupos funcionales reactivos.

25 Aparte de eso, la presente invención se refiere a masas adhesivas sensibles a la presión, que comprenden una composición polimérica multifásica como la que se ha descrito en el presente documento, así como al uso de las masas adhesivas sensibles a la presión para el pegado de objetos, en particular de objetos con superficies que presentan una energía superficial escasa (materiales LSE).

30 A continuación, se describen con más detalle los componentes de la composición polimérica de acuerdo con la invención y de la masa adhesiva sensible a la presión que comprende la composición polimérica.

Copolímero tipo peine (A)

35 Se denominan copolímeros tipo peine (en inglés, *comb-type graftcopolymer*) polímeros para cuya estructura es característico que porten en su cadena principal (esqueleto polimérico) cadenas laterales que, a causa de su longitud, podrían considerarse ya en sí como polímero.

40 Como se usa en el presente documento, el copolímero tipo peine (A) debería representar un copolímero que puede obtenerse en particular por polimerización radical libre de una mezcla de comonómeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno.

Mezcla de comonómeros

45 La mezcla de comonómeros que (como se describe en el presente documento) se polimeriza por polimerización en presencia del al menos un macrómero para formar el copolímero tipo peine (A) comprende el 2-7, preferentemente el 2-6, aún más preferentemente el 3-5 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros (denominados de alta Tg) cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de más de 40 °C, preferentemente de más de 80 °C. Aparte de eso, la mezcla de comonómeros comprende el 43-97, preferentemente el 70-95, más preferentemente el 80-87 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros (denominados de baja Tg), cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC (método de medición A2), de 40 °C o menor, preferentemente de 25 °C o menor, preferentemente seleccionados comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo. En una forma de realización preferente de la invención, la mezcla de comonómeros comprende el 2-7 por

50 ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, así como el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.

55

60

65

En otras palabras, la mezcla de comonómeros consta de al menos tres comonómeros, de los cuales uno está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC, de más de 40 °C, preferentemente de más de 80 °C (en lo sucesivo, también denominados «comonómeros de alta Tg»). La expresión «monómero de alta Tg» toma como referencia la temperatura de transición vítrea estática de los homopolímeros, como se describe en J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4.^a edición, 1998. Preferentemente, la mezcla de comonómeros contiene únicamente uno de estos comonómeros de alta Tg, más preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico. De acuerdo con la invención, este comonómero de alta Tg se usa en una cantidad del 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, preferentemente en una cantidad del 2-6, más preferentemente en una cantidad del 3-5 por ciento en peso.

Los al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que son constituyente de la mezcla de comonómeros descrita en el presente documento, se seleccionan del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medida según el método DSC, de 40 °C o menor, preferentemente 25 °C o menor (en lo sucesivo, también denominados «comonómeros de baja Tg»). La expresión «monómero de baja Tg» toma como referencia la temperatura de transición vítrea estática de los homopolímeros, como se describe en J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4.^a edición, 1998. Los al menos dos comonómeros de (met)acrilato están seleccionados preferentemente de comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente con un resto alquilo C4-C10 en el grupo éster. Ejemplos preferentes de estos comonómeros de baja Tg son acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo así como isómeros de los mismos. Más preferentemente, se usan acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y/o acrilato de decilo. Más preferentemente, al menos uno de los al menos dos comonómeros de (met)acrilato se selecciona de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C o menor. Este al menos uno de los al menos dos comonómeros de (met)acrilato es preferentemente acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo o acrilato de decilo.

En otra forma de realización, la mezcla de comonómeros comprende adicionalmente hasta el 20 por ciento en peso, preferentemente hasta el 15 por ciento en peso (con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero), de al menos otro monómero copolimerizable, seleccionado del grupo que consta de acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama, preferentemente seleccionado de acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

En una forma de realización especialmente preferente, la mezcla de comonómeros no contiene ningún (met)acrilato de hidroxialquilo. Los inventores se basan en que mezclas de comonómeros que no contienen ningún (met)acrilato de hidroxialquilo son especialmente adecuadas para la puesta a disposición de copolímeros tipo peine (A) ventajosos.

Preferentemente, los comonómeros individuales de la mezcla de comonómeros se seleccionan de manera que el esqueleto poliacrílico (también denominado «esqueleto acrílico», «cadena principal poliacrílica», «cadena principal acrílica» o «cadena principal»), es decir, la fase acrilato continua del copolímero tipo peine (A) presenta una temperatura de transición vítrea estática (medida según el método DSC) de menos de -10 °C, preferentemente de -60 °C a -20 °C.

Mezclas de comonómeros especialmente preferentes contienen ácido acrílico, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo, más preferentemente ácido acrílico, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Mezclas de comonómeros preferentes ejemplares constan del 3-7 por ciento en peso de ácido acrílico, el 45-65 por ciento en peso de acrilato de butilo, el 20-27 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo y hasta el 15 por ciento en peso de acrilato de isobornilo, haciendo referencia las indicaciones de porcentaje en peso al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero.

Macrómero

La mezcla de comonómeros se polimeriza en presencia de al menos un macrómero conformando un copolímero tipo peine (A). Los macrómeros son polímeros de relativamente bajo peso molecular con un grupo funcional reactivo copolimerizable en uno o varios extremos del polímero. El al menos un macrómero está seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno. Preferentemente, las cadenas principales macroméricas de estos macrómeros etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno están completamente hidrogenadas. Pueden obtenerse mediante polimerización aniónica de los correspondientes monómeros. Un procedimiento conocido comprende, por ejemplo, una polimerización aniónica para preparar polímeros de dieno conjugados terminados en hidroxilo a partir de monómeros como 1,3-butadieno y/o isopreno. Monooles elásticos como el caucho adecuados como Kraton® L 1203

se ofrecen por la empresa Kraton Polymers Company. En una etapa posterior, la función hidroxilo terminal puede hacerse reaccionar para formar una funcionalidad de acrililo o de metacrililo.

De acuerdo con la invención, el macrómero presenta un peso molecular de preferentemente 2000 a aproximadamente 30 000 g/mol, más preferentemente de 2000 a 10 000 g/mol (medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), poliestireno como estándar, método de medición A1). En una forma de realización preferente de la invención, el macrómero tiene una temperatura de transición vítrea, medida según el método DSC, de -30 °C o menor, preferentemente de -70 °C a -50 °C. Macrómeros correspondientes pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo, por la empresa Kuraray Co., Ltd. Un macrómero preferente es L-1253 de la empresa Kuraray Co., Ltd. Los macrómeros, como se usa en el presente documento, son polímeros de relativamente bajo peso molecular con un grupo reactivo copolimerizable funcional, en particular un grupo funcional de acrilato o de metacrilato en uno o varios extremos del polímero.

Por la polimerización, preferentemente por la polimerización radical libre de la mezcla de comonómeros en presencia del al menos un macrómero se produce el copolímero tipo peine (A). En el caso del copolímero tipo peine (A), se trata de un copolímero a modo de peine que en ocasiones también se denomina «copolímero de injerto». Sin embargo, en este sentido, la denominación «copolímero de injerto» es ambigua, porque el copolímero tipo peine se puede formar en la presente por polimerización de los comonómeros de la mezcla de comonómeros en presencia de las moléculas macroméricas. En lugar de por copolimerización de injerto, en la que un esqueleto polimérico ya existente sirve como punto de conexión para cadenas de otros monómeros, las cadenas laterales del copolímero tipo peine (A), como se usa en el presente documento, se introducen así preferentemente durante la polimerización de los comonómeros con los grupos reactivos copolimerizables del macrómero, preferentemente con los grupos funcionales de acrilato o de metacrilato del macrómero, a través de las cadenas macroméricas. En este sentido, los grupos reactivos copolimerizables del macrómero se incorporan al esqueleto poliacrílico (cadena principal) ya durante la polimerización de la mezcla de comonómeros. Las cadenas etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno y/o isobutileno del macrómero forman las cadenas laterales del copolímero tipo peine (A) (en el presente documento, también denominadas cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A)). A causa de su estructura, el copolímero tipo peine (A) también se denomina «polímero de cepillo para botellas» (en inglés, *bottle brush polymer*). En la composición polimérica de acuerdo con la invención, esta estructura y el carácter lipófilo de las cadenas laterales de hidrocarburo da como resultado la conformación de una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua del copolímero tipo peine (A). La fase hidrocarburo Kw está presente preferentemente de manera separada por microfases. Se supone que el copolímero tipo peine (A) separado por fases, preferentemente separado por microfases, a causa de la conformación de la fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua, una una con otra distintas propiedades de material, a saber, un carácter elástico como el caucho, es decir, en la presente termoplástico e hidrófobo, de las cadenas laterales y las propiedades inherentemente adhesivas sensibles a la presión del esqueleto poliacrílico.

El porcentaje del al menos un macrómero asciende preferentemente del 1 al 50 por ciento en peso, más preferentemente del 5 al 25 por ciento en peso, y de manera especialmente preferente del 10 al 15 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero.

En otra forma de realización preferente, la polimerización de la mezcla de comonómeros se lleva a cabo en presencia del al menos otro macrómero no poliolefínico. Este macrómero adicional no poliolefínico está seleccionado preferentemente del grupo de los polimetilacrilatos, los poliestirenos, los polidimetilsiloxanos, los óxidos de polietileno y los óxidos de polipropileno. En el caso de estos otros macrómeros no poliolefínicos también se trata de macrómeros copolimerizables. En otras palabras, estos macrómeros no poliolefínicos también presentan preferentemente un grupo funcional de acrilato o de metacrilato en el extremo de la cadena polimérica del macrómero. En una forma de realización de la invención, el porcentaje del al menos otro macrómero no poliolefínico asciende hasta 20, preferentemente hasta 10, más preferentemente hasta el 5 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y de los macrómeros.

Compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2)

La composición polimérica multifásica comprende al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) que son solubles en la fase hidrocarburo del copolímero tipo peine (A). En este contexto, la expresión «soluble» significa que los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) son compatibles con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), de manera que dentro de la composición polimérica se conforma una fase hidrocarburo Kw1 común que consta de las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2). La presencia de esta fase hidrocarburo común puede detectarse mediante el método DSC: siempre que la composición que consta de copolímero tipo peine (A) y compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), en el caso de la medición DSC, se diferencie únicamente en cuanto a los valores de las temperaturas de transición vítrea estáticas del copolímero tipo peine (A) antes de la adición de los compuestos (B-1) y (B-2), no está presente ninguna fase adicional que podría haberse determinado en el sentido de una temperatura de transición vítrea estática adicional. La fase hidrocarburo Kw1 de la composición polimérica se caracteriza más bien por su temperatura de transición vítrea estática, Tg(Kw1). Correspondientemente, la fase acrilato también puede

determinarse dentro de la composición polimérica, a la que contribuye el esqueleto acrílico del copolímero tipo peine (A), mediante DSC en cuanto a su temperatura de transición vítrea ($T_g(Ac)$).

5 En el caso del compuesto hidrocarburo (B-1), se trata de una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C, preferentemente de 70 a 150 °C, más preferentemente de 80 a 120 °C. El compuesto hidrocarburo (B-2) es una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C. Los respectivos puntos de reblandecimiento de las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) son puntos de reblandecimiento de anillo y de bola (medidos según la norma ASTM E28-99). La resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C también se denomina en lo sucesivo «resina sólida». La resina de hidrocarburo (B-2) con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C también se denomina en lo sucesivo «resina blanda».

15 En una forma de realización preferente, la resina de hidrocarburo (B-1) y/o la resina de hidrocarburo (B-2) presenta un peso molecular promedio (M_n) (determinado mediante GPC, método A1) de 1000 g/mol o menor. Las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) están presentes preferentemente en una relación en peso, (B-1): (B-2), de 41:59 a 70:30. En una forma de realización especialmente preferente de la invención, el porcentaje de resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C se encuentra entre el 41 y el 70 por ciento en peso, más preferentemente entre el 50 y el 60 por ciento en peso, con respecto a la cantidad total de todas las resinas de hidrocarburo de la composición polimérica multifásica.

20 Resinas sólidas adecuadas son hidrocarburos sintéticos a base de petróleo. Los ejemplos comprenden resinas a base de olefinas alifáticas. Resinas correspondientes pueden obtenerse de la empresa Cray Valley con la denominación Wingtack® 95, de la empresa Exxon con el nombre comercial Escorez®, de la empresa Arakawa Chemical con el nombre comercial Arkon® (serie P), de la empresa Hercules Speciality Chemicals con el nombre comercial Regalrez® (serie 1030, 2000 y 5000) y con la denominación Regalite® (serie R), y de la empresa Yasuhara Yushi Kogyo Company con el nombre comercial Clearon®.

25 Resinas blandas adecuadas son la resina C5 Wingtack® 10 de la empresa Cray Valley, la resina de politerpeno Dercolyte® LTG así como la resina de hidrocarburo completamente hidrogenada Regalite® 1010 y Piccotac® 1020.

30 En otra forma de realización de la invención, el porcentaje de los al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) solubles en la fase hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) en la fase hidrocarburo de la composición polimérica, cuyo T_g , $T_g(Kw1)$, puede determinarse mediante DSC, asciende al 80 por ciento en peso, con respecto al porcentaje en peso de la fase hidrocarburo en la composición polimérica, es decir, con respecto a la cantidad de cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y de las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2).

35 Sorprendentemente, se ha comprobado que las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) son apropiadas para poner a disposición composiciones poliméricas especialmente ventajosas cuando los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) están presentes en un porcentaje de 36 a 70 partes en peso, preferentemente de 40 a 45 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica. En el caso de altos porcentajes del compuesto de hidrocarburo (B-2) en la composición polimérica, puede producirse la conformación de una fase hidrocarburo adicional dentro de la fase acrilato. Una posible explicación de ello es que la resina blanda (B-2) se agregue en una cantidad que sobrepase el límite de solubilidad del compuesto hidrocarburo (B-2) dentro de la fase hidrocarburo del copolímero tipo peine (A). Esta fase hidrocarburo adicional puede detectarse, por ejemplo, mediante análisis mecánico dinámico (DMA) (método de medición A3).

Aditivos y resinas adhesivas

40 Además del copolímero tipo peine (A) y de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), la composición polimérica puede contener al menos un aditivo y/o resina adhesiva. Aditivos como se usa en el presente documento comprenden plastificantes, aceite y resina soluble en la fase acrilato del copolímero tipo peine (A), preferentemente ésteres de colofonia y/o resinas fenólicas de terpeno. Ésteres de colofonia preferentes son ésteres de colofonia hidrogenados. Resinas fenólicas de terpeno preferentes son resinas fenólicas de terpeno resistentes al envejecimiento.

55 Asimismo, es posible la adición de una o varias resinas adhesivas (distintas de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2)). Los aditivos y resinas adhesivas, siempre y cuando estén presentes, se encuentran preferentemente en una cantidad de hasta 20 partes en peso, preferentemente de hasta 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica.

60 En otra forma de realización preferente, la composición polimérica contiene un compuesto hidrocarburo (C) adicional, cuyo peso molecular promedio (M_n) asciende a más de 1000 g/mol. En el caso de este compuesto hidrocarburo (C) adicional, se trata preferentemente de otra resina blanda. En una forma de realización especial de la invención, el compuesto hidrocarburo (C) forma una fase discontinua dentro de la fase acrilato de la composición polimérica. En otras palabras, en esta forma de realización especial, se encuentran dos fases discontinuas distintas dentro de la fase continua de la composición polimérica. De acuerdo con esta forma de realización, la temperatura

de transición vítrea estática de esta fase adicional dentro de la composición polimérica, Tg (C), se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea Tg(Kw1) y Tg(Ac) de la composición polimérica.

Además, pueden usarse agentes de protección frente al envejecimiento, fotoestabilizadores y agentes antiozono como aditivos. Como agentes de protección frente al envejecimiento pueden utilizarse tipos de Irganox® de la empresa BASF o Hostanox® de la empresa Clariant, preferentemente agentes de protección frente al envejecimiento primarios, por ejemplo, 4-metoxifenol o Irganox® 1076, y agentes de protección frente al envejecimiento secundarios, por ejemplo, Irgafos® TNPP o Irgafos® 168 de la empresa BASF, incluso combinados entre sí. Otros agentes de protección frente al envejecimiento adecuados son fenotiacina (captadores de radicales C) así como éter metílico de hidroquinona en presencia de oxígeno, así como el propio oxígeno. Como fotoestabilizadores pueden usarse absorbentes de UV (serie Cyasorb®) o aminas estéricamente impedidas (serie Tinuvin®).

Procedimiento para la preparación de las composiciones poliméricas multifásicas

Las composiciones poliméricas de acuerdo con la invención pueden prepararse al polimerizarse primero la mezcla de comonómeros descrita en el presente documento en presencia del al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, conformando el copolímero tipo peine (A). En este sentido, el copolímero tipo peine (A) puede prepararse por técnicas de polimerización familiares convencionales para el experto. Estos procedimientos comprenden procedimientos de polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización en masa. Preferentemente, los copolímeros tipo peine (A) se preparan en solución mediante polimerización radical libre. Los disolventes y mezclas de disolvente preferentes garantizan una solubilidad suficiente de los macrómeros y son acetato de etilo, acetona, metilisopropilcetona, hexano y/o heptano así como tolueno y mezclas de los denominados disolventes. En una forma de realización preferente de la invención, el contenido monomérico residual se reduce tras la polimerización usando procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

Tras la eliminación del disolvente (siempre que esté presente), el esqueleto acrílico y las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine se encuentran en forma de una estructura separada por fases, preferentemente separada por microfases, en la que la fase hidrocarburo Kw1, que se forma por las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2) solubles en esta fase hidrocarburo, está presente de manera discontinua en la fase acrilato continua de la composición polimérica. En este contexto, de manera continua significa que la fase acrilato envuelve como una matriz las secciones individuales de la fase hidrocarburo discontinua (también llamada dominios). La presencia de una estructura separada por microfases se manifiesta en forma de un aspecto transparente de la composición polimérica. En una tal composición polimérica, los dominios de la fase hidrocarburo tienen un tamaño que se encuentra por debajo de la longitud de onda de la luz visible (390-780 nm).

Masa adhesiva sensible a la presión

Aparte de eso, la presente invención se refiere a masas adhesivas sensibles a la presión, que comprenden la composición polimérica de acuerdo con la invención. Sorprendentemente, se ha descubierto que las masas adhesivas sensibles a la presión son especialmente apropiadas para el pegado de sustratos con superficies no polares. No obstante, a este respecto, las masas adhesivas sensibles a la presión de la presente invención son adecuadas para el pegado de superficies polares. Por superficies no polares se entienden sustratos con una escasa energía superficial o escasa tensión superficial, en particular con una tensión superficial menor de 45 mN/m, preferentemente menor de 40 mN/m y más preferentemente menor de 35 mN/m. Para determinar la tensión superficial, se mide el ángulo de contacto según la norma DIN EN 828.

Las masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención se ponen a disposición preferentemente en forma de película. Para ello, la composición polimérica puede moldearse o bien como tal o bien tras la adición de resinas adhesivas mediante procedimientos de recubrimiento familiares a partir de solución para formar una capa de masa adhesiva sensible a la presión sobre un material de soporte (lámina, espuma, espuma sintáctica, tejido, papel), presentando la capa de masa adhesiva sensible a la presión un peso básico de 40 a 100 g/m².

Las cintas adhesivas de acuerdo con la invención pueden estar diseñadas como

- cintas adhesivas de una sola capa autoadhesivas por los dos lados (denominadas «cintas de transferencia») a partir de una única capa de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención o de la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención;
- cintas adhesivas equipadas autoadhesivas por un lado (en lo sucesivo, «cintas autoadhesivas por un lado»), en las que la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención o la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención se pone a disposición en un producto multifásico, por ejemplo, en forma de sistemas de dos capas que constan de una capa de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la

invención o de la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención y una capa de soporte espumada o no espumada;

- cintas adhesivas equipadas multicapa autoadhesivas por los dos lados con dos capas de masa adhesiva sensible a la presión (en lo sucesivo, «cintas autoadhesivas por los dos lados»), de las cuales al menos una comprende la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención;
- cintas adhesivas por los dos lados con una capa adhesiva activable por calor sobre uno de los lados de la cinta adhesiva y una capa de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención o de la composición polimérica multifásica de acuerdo con la invención sobre el otro lado de la cinta adhesiva. Para ello, las dos capas pueden aplicarse sobre distintos lados de al menos un soporte espumado o no espumado o sobre distintos lados de un sistema multicapa.

A este respecto, los productos de dos lados, pensados tanto para el pegado como para el sellado, pueden presentar una estructura del producto simétrica o asimétrica.

La cinta adhesiva está provista preferentemente al menos por un lado de un revestimiento interno, así, por ejemplo, de una lámina recubierta de silicona o de un papel de silicona, para el transporte, almacenamiento o procesos de estampado.

A continuación, la invención se explica en detalle mediante ejemplos concretos.

Parte experimental

Los siguientes experimentos ejemplares deberían explicar con más detalle la invención sin que la invención deba limitarse innecesariamente por la elección de los ejemplos indicados.

Métodos de medición (general):

Cromatografía de permeación en gel GPC (método de medición A1):

Las indicaciones de los pesos moleculares M_n y M_w promedios y medios así como de la polidispersidad PD en este escrito hacen referencia a la determinación por cromatografía de permeación en gel. La determinación se realiza en 100 μ l de muestra filtrada por clarificación (concentración de muestra 4 g/l). Como eluyente se utiliza tetrahidrofurano con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realiza a 25 °C. Como precolumna se usa una columna PSS-SDV, 5 μ m, 10³ Å, ID 8,0 mm 50 mm. Para la separación se utilizan las columnas del tipo PSS-SDV, 5 μ m, 10³ Å así como 10⁵ Å y 10⁶ Å con respectivamente ID 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; detección mediante refractómetro diferencial Shodex RI71). El caudal asciende a 1,0 ml por minuto. La calibración se realiza contra estándares de PMMA (calibración de polimetilmetacrilato) en el caso de los polímeros tipo peine y contra estándares de PS (calibración de poliestireno) en el caso de las resinas de hidrocarburo.

Temperatura de transición vítrea Tg estática (método de medición A2)

La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza a través de calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN 53765. Las indicaciones para la temperatura de transición vítrea Tg hacen referencia al valor de la temperatura de transición vítrea Tg según la norma DIN 53765:1994-03, siempre que no esté indicado lo contrario en el caso concreto.

Análisis mecánico dinámico (DMA) (método de medición A3)

El ensayo se ejecuta en un reómetro de velocidad de cizallamiento controlada de la empresa Ares bajo esfuerzo de torsión, usándose una geometría placa-placa con un diámetro de placa de 25 mm. Para la medición de barrido de temperatura, la frecuencia de medición asciende a 10 rad/s, el intervalo de temperatura, de -40 °C a 130 °C, la velocidad de calentamiento, a 2,5 °C/min, y la deformación, al 1 %.

Contenido de sustancias sólidas (método de medición A4)

El contenido de sustancias sólidas es una medida para el porcentaje de componentes no evaporables en una solución polimérica. Se determina gravimétricamente al pesarse la solución, evaporarse después los porcentajes evaporables en un armario de secado durante 2 horas a 120 °C y volver a pesarse el residuo.

Métodos de medición (en particular masas adhesivas sensibles a la presión):

Ensayo de fuerza adhesiva a 180° (método de medición H1):

La determinación de la fuerza adhesiva a acero se realiza en un clima artificial para ensayos de 23 °C +/- 1 °C de temperatura y el 50 % +/- 5 % de humedad atmosférica relativa.

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato, aplicada sobre poliéster como capa, se aplicó sobre placas de acero, que se lavaron previamente dos veces con acetona así como una vez con isopropanol y después se dejaron al aire durante 5 minutos para que se pudiera evaporar el disolvente. La tira de masa adhesiva sensible a la presión se presionó dos veces con una presión de contacto correspondientemente a un peso de 2 kg sobre el sustrato. Inmediatamente después, la cinta adhesiva se retiró del sustrato a una velocidad de 300 mm/min y un ángulo de 180°. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Los resultados de medición están indicados en N/cm y están promediados por tres mediciones. De manera análoga, se determinó la fuerza adhesiva sobre polietileno (PE) y barniz. Como barniz se usó respectivamente el barniz Uregloss® Colorless (n.º de producto FF79-0060 0900) de la empresa BASF.

Duración de cizallamiento (método de medición H2):

Una tira de 13 mm de ancho y más de 20 mm (por ejemplo, 30 mm) de largo de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa, que se limpió tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de adhesión ascendió a 20 mm · 13 mm (longitud · anchura), sobresaliendo la cinta adhesiva más allá de la placa de prueba en el borde (por ejemplo, 10 mm correspondientemente a una longitud indicada anteriormente de 30 mm). A continuación, la cinta adhesiva se presionó cuatro veces sobre el soporte de acero con una presión de contacto correspondientemente a un peso de 2 kg. Esta muestra se suspendió de manera perpendicular, de manera que el extremo que sobresale de la cinta adhesiva señala hacia abajo.

A temperatura ambiente, se fijó un peso de 1 kg al extremo que sobresale de la cinta adhesiva. La medición se lleva a cabo en una atmósfera normal (23 °C +/- 1 °C, 55 % +/- 5 % de humedad ambiental) y a 70 °C en un armario-estufa, habiéndose cargado la muestra con un peso de 0,5 kg para esta medición.

Las duraciones de cizallamiento medidas (tiempos hasta el desprendimiento completo de la cinta adhesiva desde el sustrato; interrupción de la medición a los 10 000 min) están indicados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

Productos químicos utilizados comercialmente disponibles

<i>Compuesto químico</i>	<i>Nombre comercial</i>	<i>Fabricante</i>	<i>n.º de CAS</i>
1,3-butadieno, homopolímero, hidrogenado, terminado en hidroxilo, monometacrilato	L-1253	Kuraray	260057-97-4
2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
peroxidicarbonato de bis (4- <i>terc</i> -butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
Resina de hidrocarburo (a base de C ₅ , bajo porcentaje de compuestos aromáticos, punto de reblandecimiento (anillo y bola) 94 °C)	Piccotac® 1095-N	Eastman	-
Resina de hidrocarburo (hidrogenada, punto de reblandecimiento (anillo y bola) 88 °C)	Reagalite® R1090	Eastman	-
Resina de hidrocarburo líquida (a base de C ₅)	Wingtack® 10	Cray Valley	26813-14-9
Resina fenólica de terpeno (punto de reblandecimiento 110 °C; M _w = 500 - 800 g/mol; D = 1,50)	Dertophene® T110	DRT resins	25359-84-6
Acetilacetato de aluminio	-	Sigma-Aldrich	13963-57-0
<i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(2,3-epoxipropil)m-xileno-a,a'-diamina	Erisys™ GA-240	CVC Speciality Chemicals Inc.	63738-22-7

Preparación de los copolímeros tipo peine (A) - P 1 a P 6 y ejemplo comparativo P 7

A continuación se describe la preparación de copolímeros tipo peine (A) ejemplares.

Ejemplo P1:

Un reactor de vidrio de 100 litros convencional para polimerizaciones radicales se llenó con 1,2 kg de ácido acrílico (AA, 3 %), 20,97 kg de acrilato de butilo (BA, 52,43 %), 9,83 kg acrilato de 2-etilhexilo (EHA, 24,57 %), 4,0 kg de acrilato de isobornilo (IBOA, 10 %), 4,0 kg del macrómero L-1253 (10 %) y 20,8 kg de acetona/bencina 60/95 (1:1). Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos con agitación, el reactor se calentó a 58 °C y se añadieron 0,8 kg de Vazo® 67. A continuación, el baño de calentamiento externo se calentó a 75 °C y la reacción se llevó a cabo constantemente a esta temperatura externa. Después de un tiempo de reacción de 1 h, se añadieron de nuevo 0,8 kg de Vazo® 67. Durante un período de tiempo de 5 h (calculado a partir de la última adición de Vazo®67), se

diluyó respectivamente por hora, dependiendo del aumento de la viscosidad, con respectivamente de 5,0 a 10,0 kg de bencina 60/95, de manera que se garantizó una mezcla suficiente. Para reducir los monómeros residuales, se añadieron después de 6 y después de 7 h tras el inicio de reacción respectivamente 1,5 kg de peroxidicarbonato de bis (4-terc-butilciclohexilo) y se diluyeron entretanto con 15 kg de bencina 60/95. La reacción se interrumpió después de 24 h de tiempo de reacción por enfriamiento a temperatura ambiente.

Copolímeros tipo peine (A) - P2 a P6 y ejemplo comparativo P7

La preparación de los copolímeros tipo peine P 2 y P 6 y del ejemplo comparativo VP 7 se realizó de manera análoga al ejemplo P 1. Las indicaciones en masa porcentuales de los monómeros respectivamente usados están enumerados en la tabla 1.

Tabla 1: Polímeros híbridos P 2 a P 6 y ejemplo comparativo VP 7

	2	3	4	5	6	Ejemplo comparativo VP 7
AA	3,0 %	3,0 %	3 %	5,0 %	7 %	8 %
BA	60,1 %	56,6 %	49 %	54,5 %	53 %	52 %
EHA	26,9 %	25,4 %	23 %	25,5 %	25 %	25 %
IBOA	-	-	15 %	-	-	-
L-1253	10,0 %	15,0 %	10 %	15,0 %	15 %	15 %

En la tabla 2 están representadas las distribuciones de masa molar medidas mediante GPC y las temperaturas de transición vítrea estáticas medidas mediante DSC de los copolímeros tipo peine P 1 y P 6 y del ejemplo comparativo VP 7.

Tabla 2: Datos poliméricos de los polímeros P 1 a P 6 así como del ejemplo comparativo VP 7

	M _n [g/mol] ^{b)}	M _w [g/mol] ^{b)}	PD [-] ^{b)}	Tg estát. [°C] ^{c)}
P 1	63.800	1.640.000	25,71	-37
P 2	63.900	1.650.000	25,85	-48
P 3	58.700	1.670.000	28,44	-48
P 4	64.100	1.620.000	25,27	-33
P 5	78.800	1.690.000	21,48	-34
P 6	68.700	1.590.000	23,14	-28
VP7	62.100	1.550.000	24,96	-27

^{b)} medido según el método de medición A1.

^{c)} medido según el método de medición A2. No pudo determinarse la temperatura de transición vítrea de la fase hidrocarburo de los copolímeros tipo peine, puesto que esta se encuentra por debajo de la temperatura de inicio de -50 °C.

II Preparación de composiciones poliméricas multifásicas PSA 1 a PSA 10 así como de los ejemplos comparativos V 11 a V 12

Se prepararon composiciones poliméricas multifásicas PSA 1 a PSA 10 así como V 11 a V 12 a partir de los copolímeros tipo peine P 1 a P 6. El polímero VP7 se usó para preparar la composición polimérica V13. Para ello, el copolímero tipo peine PSA1 a PSA10 o VP7 obtenido anteriormente se diluyó respectivamente hasta un contenido de sustancias sólidas del 30 % con bencina. A continuación, se añadieron a la solución el reticulante mencionado en la tabla 3 (o bien el 0,3 % en peso de acetilacetato de aluminio (quelato de aluminio) (A) o bien el 0,075 % en peso de Erisys GA240 (B)) y la o las resina(s) mencionadas en la tabla 3. A continuación, se recubrió sobre una película de PET de 36 µm de grosor (Kemafoil HPH 100, empresa Covema) y posteriormente se secó (velocidad de recubrimiento 2,5 m/min, canal de secado 15 m, Temperaturas zona 1: 40 °C, zona 2: 70 °C, zona 3: 95 °C, zona 4: 105 °C). El revestimiento de masa ascendió respectivamente a 50 g/m².

Tabla 3: Ejemplos de masa adhesiva sensible a la presión híbrida PSA 1 a PSA 10 así como de ejemplos comparativos V 11 a V 12

	Polímero	Reticulado ^{d)}	Regalite R1090 [%]	Piccotac 1095-N [%]	Wingtack 10 [%]	Porcentaje de resina total [%]	Porcentaje de resina sobre el macrómero [%]	Porcentaje de resina sólida sobre la resina total [%]
PSA 1	P 1	A	24,2	-	16,2	40,4	83,3	60,0
PSA 2	P 2	A	23,1	-	23,1	46,2	85,7	50,0
PSA 3	P 2	A	25,8	-	22,8	48,6	86,5	53,1
PSA 4	P 3	A	25,8	-	22,8	48,6	81,0	53,1

ES 2 665 578 T3

PSA 5	P 4	A	24,4	-	24,4	48,8	86,5	50
PSA 6	P 5	A	-	29,4	24,3	53,7	83,0	54,8
PSA 7	P 5	A	-	28,2	23,8	52,0	82,4	54,3
PSA 8	P 5	A	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5
PSA 9	P 5	B	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5
PSA 10	P 6	A	-	27,1	22,7	49,8	81,5	54,5
V 11	P 1	A	30,0	-	-	30,0	75,0	100,0
V 12	P 3	B	21,1	-	14,0	35,1	72,7	60,0
V 13	VP 7	A	-	24,0	16,0	40,0	63,4	60,0

^{d)} reticulante A: 0,3 % en peso de quelato de aluminio, reticulante B: 0,075 % en peso de Erisys GA240.

Todos los datos técnicos de adherencia de los ejemplos PSA 1 a PSA 10 así como de los ejemplos comparativos están enumerados en la tabla 4.

- 5 Tabla 4: Datos técnicos de adherencia de las composiciones poliméricas multifásicas PSA 1 a PSA 10 así como de los ejemplos comparativos V 11 a V 14

Ej.	KK inmediata, acero [N/cm]	KK inmediata, FF-79 [N/cm]	KK inmediata, PE [N/cm]	SSZ TA [min]
PSA 1	9,54	8,28	4,62	10.000
PSA 2	11,97	8,89	6,98	10.000
PSA 3	12,79	10,52	7,02	10.000
PSA 4	10,40	9,14	6,16	10.000
PSA 5	12,71	9,12	2,94	10.000
PSA 6	14,54	14,02	6,55	5905 (K)
PSA 7	15,12	14,94	8,6	7464 (K)
PSA 8	15,74	15,39	7,56	7108 (K)
PSA 9	14,12	13,38	7,22	10.000
PSA 10	7,68	7,88	4,01	10.000
V 11	7,18	3,84	2,60	3682 (A)
V 12	8,40	4,02	3,18	7246 (A)
V 13	7,02	4,13 (R)	1,23 (R)	10.000

- 10 Las mediciones de fuerza adhesiva (KK, por sus siglas en alemán) inmediata se realizaron de acuerdo con el método de medición H1; las mediciones de las duraciones de cizallamiento (SSZ, por sus siglas en alemán) a temperatura ambiente se realizaron de acuerdo con el método de medición H2. A: fallo de adhesión, K: fallo de cohesión, R: vibración (fallo de adherencia y deslizamiento, *slip stick failure*).

- 15 Los ejemplos comparativos V 11 y V 12 ilustran la combinación de los copolímeros tipo peine (A) con una cantidad desventajosa de los compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2). El uso de polímeros híbridos con una concentración de ácido acrílico demasiado elevada da como resultado una disminución drástica de las fuerzas adhesivas sobre las superficies no polares de PE probadas y el barniz FF-79 (V 13).

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica multifásica, que comprende

- 5 - 30-64 partes en peso de un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse por polimerización de una mezcla de comonómeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, y que conforma una fase acrilato continua y una fase hidrocarburo Kw discontinua; y
- 10 - 36-70 partes en peso de al menos dos compuestos de hidrocarburo (B-1) y (B-2) solubles en la fase hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A);

comprendiendo la mezcla de comonómeros: el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC, de más de 40 °C; y el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC, de 40 °C o menor; y

20 comprendiendo los al menos dos compuestos hidrocarburo una resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y una resina de hidrocarburo (B-2) con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C.

- 25 2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el copolímero tipo peine (A) puede obtenerse por polimerización de una mezcla que comprende el 50-99 por ciento en peso de la mezcla de comonómeros así como el 1-50 por ciento en peso del macrómero, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero.

- 30 3. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de comonómeros contiene el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico y anhídrido de ácido maleico; y el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de comonómeros de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster.
- 35

- 40 4. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de comonómeros comprende el 2-7 por ciento en peso de ácido acrílico, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero.

- 45 5. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de comonómeros contiene adicionalmente hasta el 20 por ciento en peso de al menos otro monómero copolimerizable, seleccionado del grupo que consta de acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

- 50 6. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la polimerización de la mezcla de comonómeros se lleva a cabo en presencia de al menos otro macrómero no poliolefínico.

7. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación en peso de las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2), (B-1):(B-2), asciende de 41:59 a 70:30.

- 55 8. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) presentan respectivamente un peso molecular promedio (Mn) de 1000 g/mol o menor, determinado mediante el método GPC.

- 60 9. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición polimérica contiene adicionalmente un compuesto hidrocarburo (C) cuyo peso molecular promedio (Mn) asciende a más de 1000 g/mol, determinado mediante el método GPC.

- 65 10. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición polimérica contiene al menos un aditivo, seleccionado del grupo que consta de plastificantes, aceites y resinas solubles en la fase acrilato del copolímero tipo peine.

11. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de copolímeros no contiene ningún (met)acrilato de hidroxialquilo.

5 12. Procedimiento para preparar una composición polimérica multifásica de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas

10 - polimerizar una mezcla de comonómeros en presencia de al menos un macrómero, seleccionado del grupo que consta de macrómeros polimerizables etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno, conformando un copolímero tipo peine (A) con una cadena principal de acrilato y cadenas laterales de hidrocarburo, comprendiendo la mezcla de comonómeros:

15 ■ el 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos un comonómero, que está seleccionado del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y otros monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC, de más de 40 °C; y

20 ■ el 43-97 por ciento en peso, con respecto al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, de al menos dos comonómeros de (met)acrilato, que están seleccionados del grupo que consta de monómeros cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (Tg) estática, medido según el método DSC, de 40 °C o menor;

25 - mezclar 30-64 partes en peso del copolímero tipo peine (A) así obtenido con 36-70 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición polimérica, de al menos dos compuestos hidrocarburo (B-1) y (B-2), que son compatibles con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), siendo (B-1) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de al menos 70 °C y siendo (B-2) una resina de hidrocarburo con un punto de reblandecimiento de como máximo 20 °C.

30 13. Masa adhesiva sensible a la presión, que comprende una composición polimérica multifásica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-11.

14. Uso de una masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 13 para el pegado de objetos.