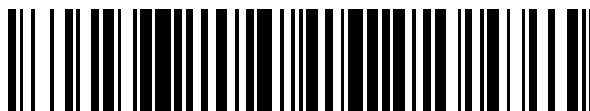


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 155**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)

C09J 133/04 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2014 E 14173603 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2960258**

54 Título: **Copolímeros acrílicos curables con UV**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
DEMOULIN, OLIVIER;
VAN HOLEN, JURGEN y
VAN MUYLDER, MARC

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 688 155 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

Copolímeros acrílicos curables con UV

5 La presente invención se refiere a copolímeros acrílicos curables con UV, así como métodos para la fabricación de los mismos. La invención se refiere además a una composición adhesiva que comprende copolímeros acrílicos curables con UV, métodos para preparar láminas adhesivas que comprenden los copolímeros acrílicos curables con UV y la utilización de los copolímeros acrílicos curables con UV.

10 La expresión adhesivo sensible a la presión ("PSA", por sus siglas en inglés) se refiere de manera general a un tipo de adhesivo que a temperatura ambiente en forma esencialmente seca (libre de solventes y/o agua) es agresiva y/o permanentemente pegajoso. Se adhiere firmemente a una diversidad de superficies desiguales con el mero contacto, sin más necesidad que la presión de un dedo o mano, calor y activación química. Durante el uso, se aplican una o más capas de PSA en un sustrato o soporte para formar cintas adhesivas u hojas adhesivas.

15 Las formulaciones adhesivas sensibles a la presión típicas se basan en acrílicos y entre ellas pueden incluirse copolímeros de monómeros de éster de alquilo, un monómero funcional, tal como ácido acrílico y pueden entrecruzarse utilizando, por ejemplo, quelatos de aluminio o titanio como catalizadores. Estos adhesivos pueden taquificarse adicionalmente para mejorar la adhesión a diferentes tipos de sustrato. Sin embargo, lo anterior se ve habitualmente acompañado de deterioros de la resistencia a la degradación y envejecimiento para la mayoría de aplicaciones industriales de gráficos y de cintas en la que se utilizan convencionalmente soluciones acrílicas.

20 Los métodos del estado de la técnica para fabricar formulaciones de adhesivo sensible a la presión implican la utilización de solventes. Impulsada por la presión legislativa, existe una necesidad de adhesivos sensibles a la presión de alto rendimiento que estén libres de solventes. Además, resulta deseable recubrir cintas gruesas en un solo pase a fin de reducir los residuos, así como para incrementar la productividad.

25 Por ejemplo, el documento n° WO 99/18136 A1 da a conocer un polímero conmutable capaz de resultar influido por la radiación y cambiar de un estado a otro, que comprende una fracción polimérica de columna con una pluralidad de fracciones curables unidas a dicha columna, caracterizado porque por lo menos una proporción de las fracciones curables cada una de las cuales comprende un grupo radicalmente activo libre y presenta una funcionalidad amina.

30 Además, el documento n° US 2001/051702 A1 describe un polímero de fórmula general (I):



35 en la que A es un residuo de por lo menos una especie monomérica de (meta)acrilato, B es un residuo de por lo menos una especie monomérica copolimerizable con A, R es un grupo éster colgante funcionalizado (meta)acrilato, X¹ y X² son grupos terminales que pueden ser iguales o diferentes, n y p son ambos iguales a por lo menos uno y se seleccionan de manera que el copolímero presenta un peso molecular medio en número superior a 2.000.

40 Además, el documento n° US 2009/093584 A1 da a conocer una composición adhesiva de contacto que comprende un copolímero en bloque híbrido, una resina y un solvente, en el que dicho copolímero en bloque híbrido comprende el producto de reacción de: (a) un copolímero en bloque de base que presenta por lo menos un bloque de un dieno conjugado polimerizado o un aromático alqueno polimerizado y por lo menos un bloque terminal que comprende grupos anulares de anhídrido de seis elementos y grupos ácidos y (b) un monómero reactivo o resina reactivo o derivado metálico que reaccionará con los grupos anhídrido y/o ácido de dicho bloque terminal.

45 En vista de lo anteriormente expuesto, existe una necesidad de copolímeros acrílicos curables con UV mejoradas y métodos para la fabricación de los mismos, así como composiciones adhesivas que incluyen los copolímeros acrílicos curables con UV mejorados, que resuelven uno o más de los problemas anteriormente mencionados.

50 La presente invención satisface dicha necesidad al proporcionar un copolímero acrílico curable con UV que muestra un buen rendimiento adhesivo, estando esencialmente libre de solventes, y un método para la preparación del mismo.

55 En un primer aspecto, la presente invención se refiere de esta manera a un método para la producción de un copolímero acrílico curable con UV. El método comprende:

60

(a) polimerizar una mezcla de monómeros para formar un copolímero acrílico, comprendiendo la mezcla de monómeros:

- 5 (i) 40% a 95% en peso de por lo menos un monómero (meta)acrilato,
 (ii) 5% a 60% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable, en el que dicho monómero se selecciona de entre aquellos con homopolímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a -30°C e
 10 (iii) opcionalmente 0,5% a 20% en peso de por lo menos un monómero funcional copolimerizable que presenta un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo, y

15 (b) hacer reaccionar el copolímero acrílico con por lo menos un tipo de monómero, que comprende un grupo funcional curable con UV en presencia de un catalizador para formar el copolímero acrílico curable con UV, en el que el monómero copolimerizable se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de alquilos, acetato de vinilo y mezclas de los mismos, y

en el que el monómero que comprende un grupo curable con UV son monómeros que comprenden un grupo vinilo y un grupo epoxi.

20 Los porcentajes anteriormente indicados se refieren a la mezcla de monómeros totales, es decir, son en % en peso respecto al peso total de la mezcla de monómeros.

25 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a copolímero acrílico curable con UV obtenible según un método del primer aspecto.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una composición adhesiva, preferentemente adhesivo sensible a la presión (ASP) o composición termofusible, que comprende un copolímero acrílico curable con UV del segundo aspecto y un fotoiniciador.

30 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de una hoja adhesiva. El método incluye:

- 35 i) recubrir un sustrato con la composición adhesiva según el tercer aspecto, formando una capa de dicha composición adhesiva sobre la superficie del sustrato, y
 ii) irradiar la capa de la composición adhesiva con luz UV para formar la hoja adhesiva.

En un quinto aspecto, la invención se refiere a la utilización de un copolímero acrílico curable con UV según el primer aspecto como adhesivo, preferentemente un adhesivo sensible a la presión o termofusible.

40 La expresión "uno o más", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a por lo menos uno y comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más de las especies a las que se hace referencia. De manera similar, "por lo menos uno" se refiere a uno o más, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o más.

45 El término "aproximadamente", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a $\pm 20\%$, preferentemente $\pm 10\%$ del valor numérico al que se refiere. La expresión "aproximadamente 200", de esta manera se refiere a 200 ± 40 , preferentemente 200 ± 20 .

50 Ventajosamente, los copolímeros acrílicos curables con UV dados a conocer en la presente memoria pueden utilizarse para la fabricación de hojas adhesivas de alto rendimiento. Se ha demostrado en la presente memoria que el rendimiento de la hoja adhesiva es significativamente más alto que los adhesivos ultravioleta sensibles a la presión del estado de la técnica, tales como AcResin®. Se utiliza la luz ultravioleta para curar los copolímeros acrílicos curables con UV para fabricar las hojas adhesivas, por lo que las estaciones de secado utilizadas en los métodos convencionales de fabricación no resultan necesarias. Mediante la utilización de métodos dados a conocer en la presente memoria, pueden fabricarse cintas adhesivas gruesas utilizando un solo pase de recubrimiento/curado, lo que es una mejora respecto a los métodos de fabricación del estado de la técnica, en los que se utilizan múltiples pases. El único pase de recubrimiento/curado se traduce en mejoras de la productividad, menores necesidades energéticas para la producción y menor generación de residuos, los cuales conducen a ahorros de costes. Además, se reducen sustancialmente los solventes y la emisión de dióxido de carbono. En algunos casos, se ha conseguido un nivel despreciable o prácticamente nulo de solventes y/o generación de dióxido de carbono.

60 En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de un copolímero curable con UV. El método incluye como primera etapa la polimerización de una mezcla de monómeros, rindiendo un copolímero acrílico, en donde la mezcla comprende:

65

- (i) 40% a 95% en peso de por lo menos un monómero (meta)acrilato,
 (ii) 5% a 60% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable, en el que dicho monómero se selecciona de entre aquellos con homopolímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a -30°C e
 (iii) opcionalmente 0,5% a 20% en peso de por lo menos un monómero funcional copolimerizable que presenta un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo, en el que el monómero copolimerizable se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de alquilos, acetato de vinilo y mezclas de los mismos.

La cantidad del monómero o monómeros (meta)acrilato en la mezcla de monómeros acrílicos se encuentra comprendida en el intervalo de 40% en peso a 95% en peso. En realizaciones preferentes, el monómero o monómeros (meta)acrilato en la mezcla de monómeros acrílicos es de por lo menos 45% en peso, tal como de por lo menos 50% en peso, 55% en peso, 60% en peso, 65% en peso, 70% en peso, 75% en peso, 80% en peso, 85% en peso, 90% en peso o 94,5% en peso. En realizaciones preferentes adicionales, la proporción de monómero o monómeros de (meta)acrilato en la mezcla de monómeros acrílicos es inferior o igual a 94% en peso, tal como inferior o igual a 90% en peso, 85% en peso, 80% en peso, 75% en peso, 70% en peso, 65% en peso, 60% en peso, 55% en peso, 50% en peso o 45% en peso. En realizaciones más preferentes, la proporción de monómero o monómeros de (meta)acrilato en la mezcla de monómeros acrílicos se encuentra comprendida en el intervalo de 45% en peso a 94% en peso, tal como de 45% en peso a 80% en peso, de 45% en peso a 70% en peso, de 50% en peso a 94% en peso, de 45% en peso a 80% en peso o de 50% en peso a 70% en peso. En realizaciones más preferentes, la mezcla de monómeros puede comprender por lo menos 45% en peso, preferentemente por lo menos 50% en peso de por lo menos un monómero de (meta)acrilato y/o 94% en peso o menos, preferentemente 80% en peso o menos, más preferentemente 70% en peso o menos de por lo menos un monómero de (meta)acrilato. Todas las cantidades proporcionadas se refieren al peso total de la mezcla de monómeros.

En realizaciones preferentes, el monómero o monómeros de (meta)acrilato se seleccionan de aquellos cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea inferior o igual a -30°C, tal como inferior o igual a -40°C, inferior o igual a -50°C o inferior o igual a -60°C.

La Tg puede determinarse según métodos conocidos. Puede determinarse, por ejemplo, según la norma ASTM E 1356-08, llevando a cabo la medición en un instrumento DSC823e de Mettler a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El DSC se purga con gas nitrógeno a un caudal de 50 ml/min y la masa de muestra era de 10 mg. Se estimó la Tg a partir de los termogramas de flujo térmico-temperatura como el punto de inflexión o punto medio de la transición.

El monómero o monómeros de (meta)acrilato pueden ser un (meta)acrilato de alquilo. Preferentemente, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de alquilo se encuentra comprendido en el intervalo de 3 a 20, tal como de 5 a 20, 10 a 20, 15 a 20, 3 a 15, 3 a 10, 3 a 5, 5 a 8, 6 a 10 o 8 a 15. Por ejemplo, el (meta)acrilato de alquilo puede seleccionarse del grupo que consiste en acrilato de butilo, acrilato de isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos. En realizaciones más preferentes, el (meta)acrilato de alquilo es acrilato de 2-etilhexilo.

El monómero o monómeros copolimerizables en la mezcla de monómeros acrílicos se encuentra presente en una proporción comprendida en el intervalo de 5% en peso a 60% en peso. En realizaciones preferentes, la mezcla de monómeros acrílicos comprende por lo menos 10% en peso, tal como por lo menos 15% en peso, 20% en peso, 25% en peso, 30% en peso, 35% en peso, 40% en peso, 45% en peso, 50% en peso o 55% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable. En realizaciones preferentes, la mezcla de monómeros acrílicos comprende por lo menos 10% en peso, preferentemente por lo menos 20% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable. En realizaciones preferentes, la proporción de monómero o monómeros copolimerizables en la mezcla de monómeros acrílicos es inferior o igual a 59,5% en peso, tal como inferior o igual a 59% en peso, 55% en peso, 50% en peso, 45% en peso, 40% en peso, 35% en peso, 30% en peso, 25% en peso, 20% en peso, 15% en peso o 10% en peso. En realizaciones más preferentes, la proporción de monómero o monómeros copolimerizables en la mezcla de monómeros se encuentra comprendida en el intervalo de 10% en peso a 59% en peso, tal como de 10% en peso a 50% en peso, 10% en peso a 40% en peso, 20% en peso a 59% en peso, 20% en peso a 50% en peso o 20% en peso a 40% en peso. En realizaciones más preferentes, el monómero o monómeros copolimerizables pueden encontrarse comprendidos en la mezcla de monómeros en una cantidad de por lo menos 10% en peso, preferentemente de por lo menos 20% en peso y/o inferior o igual a 59% en peso, preferentemente inferior o igual a 50% en peso, más preferentemente inferior o igual a 40% en peso. Todas las cantidades proporcionadas se refieren al peso total de la mezcla de monómeros.

El monómero o monómeros copolimerizables se seleccionan del grupo que consiste en (meta)acrilato de alquilos, acetato de vinilo y mezclas de los mismos. Preferentemente, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de alquilo se encuentra comprendido en el intervalo de 1 a 20, tal como de 5 a 20, 10 a 20, 15 a 20, 1 a 15, 1 a 10, 1 a 5, 5 a 8, 6 a 10 o 8 a 15. En algunas realizaciones, el (meta)acrilato de alquilo se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, (meta)acrilato de terc-butilo y mezclas de los mismos.

El monómero o monómeros funcionales copolimerizables pueden encontrarse presentes o ausentes, es decir, es un componente opcional en la mezcla de monómeros. En caso de hallarse presentes, la cantidad del monómero o monómeros funcionales copolimerizables en la mezcla de monómeros se encuentra comprendida en el intervalo de 0,5% en peso a 20% en peso. En realizaciones preferentes, el monómero o monómeros funcionales copolimerizables en la mezcla puede encontrarse presente en una proporción de por lo menos 1% en peso, tal como de por lo menos 1,5% en peso, 2% en peso, 2,5% en peso, 5% en peso, 7% en peso, 10% en peso, 12% en peso, 15% en peso o 18% en peso. Por ejemplo, la mezcla de monómeros acrílicos puede comprender por lo menos 1% en peso, preferentemente por lo menos 1,5% en peso de por lo menos un monómero funcional de copolimerización.

En realizaciones preferentes adicionales, la proporción de monómero o monómeros funcionales copolimerizables en la mezcla de monómeros acrílicos es inferior o igual a 20% en peso, tal como inferior a 18% en peso, 15% en peso, 12% en peso, 10% en peso, 7% en peso, 6% en peso, 5% en peso, 4% en peso, 3% en peso o 2% en peso. Por ejemplo, la mezcla de monómeros acrílicos puede comprender una proporción inferior o igual a 10% en peso, preferentemente inferior o igual a 7% en peso de por lo menos un monómero funcional copolimerizable. En realizaciones preferentes adicionales, la proporción de monómero o monómeros funcionales copolimerizables en la mezcla de monómeros acrílicos se encuentra comprendida en el intervalo de 1% en peso a 10% en peso, tal como de 1% en peso a 7% en peso, 1,5% en peso a 10% en peso o 1,5% en peso a 7% en peso. En determinadas realizaciones, la mezcla de monómeros puede comprender opcionalmente por lo menos 1% en peso, preferentemente por lo menos 1,5% en peso de por lo menos un monómero funcional copolimerizable y/o 10% en peso o menos, preferentemente 7% en peso o menos de por lo menos un monómero funcional copolimerizable. Todas las cantidades proporcionadas se refieren al peso total de la mezcla de monómeros.

En realizaciones preferentes, el monómero o monómeros funcionales copolimerizables se seleccionan del grupo que consiste en un hidroximetacrilato de alquilo, derivados etoxilados y/o propoxilados de hidroximetacrilato de alquilo, aductos de los mismos con lactonas, ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de β -carboxietilo, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de hidroxietilo y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de alquilo se encuentra comprendido en el intervalo de 1 a 20, tal como de 5 a 20, 10 a 20, 15 a 20, 1 a 15, 1 a 10, 1 a 5, 5 a 8, 6 a 10 o 8 a 15. En realizaciones más preferentes, el hidroximetacrilato de alquilo se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de hidroxietilo, (meta)acrilato de hidroxipropilo, (meta)acrilato de hidroxibutilo, (meta)acrilato de hidroxipentilo, (meta)acrilato de hidroxihexilo, (meta)acrilato de hidroxioctilo, (meta)acrilato de hidroxidecilo, isómeros de los mismos, derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos, aductos de los mismos con lactona; mono(meta)acrilato de dietilenglicol, mono(meta)acrilato de polietilenglicol, mono(meta)acrilato de propilenglicol, mono(meta)acrilato de polipropilenglicol y mezclas de los mismos.

En la mayoría de realizaciones preferentes, la mezcla de monómeros es una mezcla de monómeros acrílicos. Puede comprender o consistir en, por ejemplo, hexacrilato de 2-etilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo. En realizaciones alternativas más preferentes, la mezcla de monómeros acrílicos comprende o consiste en acrilato de butilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo.

La mezcla de monómeros acrílicos puede polimerizarse mediante polimerización de radicales libres para formar un copolímero acrílico. Entre los iniciadores de polimerización ejemplares se incluyen los compuestos orgánicos azo o peroxo. Los iniciadores de polimerización adecuados son ampliamente conocidos de la técnica y se encuentran fácilmente disponibles. Son compuestos ejemplares, peróxido de diisobutilo, cumilperoxineodecanoato, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, amilperoxineodecanoato terciario, di-(4-butilciclohexilo terciario)peroxidicarbonato, di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato, dibenzoilperóxido, butilperoxi-2-etilhexanoato terciario, butilperoxiisobutirato terciario, 1,1-di-(butilperoxi terciario)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(butilperoxi terciario)ciclohexano, amilperoxi-2-etilhexilcarbonato terciario, butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato terciario, 2,2-di-(butilperoxi terciario)butano, butilperoxineodecanoato terciario, di-n-butilperoxidicarbonato, dicetilperoxidicarbonato, dimiristilperoxidicarbonato, amilperoxipivalato terciario, butilperoxipivalato terciario, di-(3,5,5-trimetilhexanoil)peróxido, butilperoxiisopropil-carbonato terciario, butilperoxi-2-etilhexilcarbonato terciario, butilperoxiacetato terciario, butilperoxibenzoato terciario, di-amilperóxido terciario, dicumilperóxido, butilcumilperóxido terciario, dilauoilperóxido, didecanoilperóxido, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azodi-(2-metilbutironitrilo), 2,5-dimetil-2,5-di(2 etil hexanoilperoxi)hexano, 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato, amilperoxi-2-etilhexanoato terciario, 2,5-dimetil-2,5-di(butilperoxi terciario)hexán-3, di-isopropilbenceno mono hidroperóxido, cumolhidroperóxido, 1,1,3,3-tetrametilbutil hidroperóxido y butilhidroperóxido terciario. En realizaciones preferentes, el iniciador de polimerización comprende o consiste en 2,2'-azobis-isobutironitrilo (AZDN).

El método según la invención comprende además la segunda etapa de hacer reaccionar el copolímero acrílico con por lo menos un tipo de monómero que comprende un grupo funcional curable con UV en presencia de un catalizador para formar el copolímero acrílico curable con UV, en el que los monómeros que comprenden un grupo curable con UV son monómeros que comprenden un vinilo y un grupo epoxi.

- 5 Los monómeros que comprenden un grupo curable con UV son monómeros que comprenden un vinilo y un grupo epoxi, preferentemente (meta)acrilatos funcionalizados con epoxi, más preferentemente ésteres de glicidilo del ácido (meta)acrílico. Entre los ejemplos adicionales se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, cloruro de acrililo, cloruro de metacrililo, ácido metacrílico, ácido acrílico y mezclas de los mismos. En realizaciones más preferentes, el monómero que comprende un grupo curable con UV es el metacrilato de glicidilo.
- 10 Las composiciones según la presente invención pueden comprender opcionalmente un agente de transferencia de cadena. A este respecto, pueden utilizarse los tioles y halometanos que son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, el dodecilmercaptano se encuentra comprendido en la composición. En una realización más preferente, la composición contiene el agente de transferencia en una proporción de 0,1% a 1% en peso, más preferentemente de 0,3% a 0,7% en peso; respecto al peso total de monómeros acrílicos.
- 15 Las composiciones según la presente invención pueden comprender opcionalmente además un inhibidor para estabilizar los grupos acrílicos. Los compuestos ejemplares son el 4-metoxifenol (MEHQ) y la fenotiazina. En realizaciones preferentes, se encuentra comprendido MEHQ. En realizaciones más preferentes, el inhibidor se encuentra comprendido en una cantidad de 1 a 1.000 ppm, más preferentemente de 200 a 700 ppm, respecto al peso total de la composición.
- 20 La poliadición/polimerización puede tener lugar mediante una reacción de policondensación en presencia de un catalizador. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "policondensación" se refiere a la formación de compuestos poliméricos mediante una reacción química entre componentes (monómeros). Típicamente se ve acompañada por la eliminación de moléculas pequeñas, es decir, compuestos con un peso molecular inferior a aproximadamente 800 g/mol, tal como agua y dióxido de carbono. Entre los ejemplos de catalizador que pueden
25 utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, acetilacetatos de metal y/ hidratos de los mismos, tales como acetilacetato de cinc, acetilacetato de cobre (II), acetilacetato de cromo, acetilacetato de sodio, acetilacetato de cobalto, acetilacetato de hierro y mezclas de los mismos. En realizaciones más preferentes, el catalizador comprende o consiste en hidrato de acetilacetato de cinc.
- 30 En realizaciones preferentes, el método comprende además la etapa de proporcionar la mezcla de monómeros acrílicos en un solvente adecuado y evaporar el solvente antes de la reacción del copolímero acrílico con por lo menos un tipo de monómero que comprende un grupo curable con UV, en el que el contenido residual de solvente en el copolímero acrílico después de evaporar el solvente preferentemente es inferior a 1% en peso.
- 35 Pueden utilizarse diferentes solventes dependiendo del tipo de monómeros presentes. Entre los ejemplos de solventes adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, isopropanol, éteres de glicol, lactatos de alquilo y mezclas de los mismos. En realizaciones preferentes, el solvente comprende o consiste en acetato de etilo.
- 40 El solvente puede eliminarse mediante la aplicación de calor y/o vacío a la mezcla. Pueden resultar adecuadas diferentes configuraciones de temperatura de calentamiento y/o de vacío, dependiendo de, por ejemplo, el solvente utilizado y son conocidas por el experto en la materia. El término "vacío" se define como el estado del gas, en el que la presión y, de esta manera, la densidad de las partículas en un recipiente (p.ej., un matraz) es inferior a la de la atmósfera circundante, fuera del recipiente o el caso en que la presión del gas es inferior a 300 mbar. La
45 temperatura de calentamiento se selecciona para ser inferior a la temperatura a la que la composición experimentaría alguna alteración química, p.ej. descomposición o una reacción adicional. En realizaciones preferentes, se evapora el solvente, de manera que el contenido residual de solvente en la mezcla de copolímeros acrílicos es inferior a 1% en peso, tal como inferior a 0,9% en peso, 0,8% en peso, 0,7% en peso, 0,6% en peso, 0,5% en peso, 0,4% en peso, 0,3% en peso, 0,2% en peso o 0,1% en peso.
- 50 La temperatura de transición vítrea del copolímero acrílico preferentemente es inferior a la temperatura ambiente. En realizaciones preferentes, se encuentra comprendida en el intervalo de -60°C a 20°C, tal como de -50°C a 20°C, -30°C a 20°C, -10°C a 20°C, 0°C a 20°C, -60°C a 10°C, -60°C a 0°C, -60°C a -10°C, -60°C a -30°C, -60°C a -40°C, o -30°C a 0°C. En realizaciones más preferentes, la temperatura de transición vítrea del copolímero acrílico se encuentra comprendida en el intervalo de -30°C a 10°C. En realizaciones más preferentes, el intervalo es de 0°C a 10°C.
- 55 Pueden utilizarse los monómeros que comprenden un grupo curable con UV en una concentración que rinda un copolímero acrílico curable con UV con una concentración de la función curable con UV del polímero comprendida en el intervalo de aproximadamente 1% molar a aproximadamente 2,5% molar, tal como de aproximadamente 1% molar a aproximadamente 2% molar, de aproximadamente 1% molar a aproximadamente 1,5% molar, de aproximadamente 1,25% molar a aproximadamente 2,5% molar, de aproximadamente 1,5% molar a aproximadamente 2,5% molar, de aproximadamente 1,75% molar a aproximadamente 2,5% molar o de aproximadamente 2% molar a aproximadamente 2,5% molar, respecto al número de unidades repetidas en el
60 polímero. En realizaciones más preferentes, la concentración de la función curable con UV en el copolímero acrílico
65

curable con UV es de aproximadamente 1,25% molar a aproximadamente 1,75% molar respecto al número de unidades repetidas en el polímero.

5 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un copolímero acrílico curable con UV obtenible según el método del primer aspecto. En un aspecto adicional, la invención se refiere a una composición adhesiva, preferentemente adhesivo sensible a la presión (ASP) o composición termofusible, que comprende un copolímero acrílico curable con UV del segundo aspecto y un fotoiniciador.

10 Entre los ejemplos de fotoiniciador que puede utilizarse se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, benzofenona, 2-benzoilbenzoato de metilo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, una mezcla de 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etil éster de ácido oxi-fenil-acético y 2-[2-hidroxi-etoxi]-etil éster de ácido oxi-fenil-acético, etil-2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfinato y óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina y mezclas de los mismos. En realizaciones más preferentes, el fotoiniciador comprende o consiste en óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina.

15 En un aspecto todavía adicional, la invención se refiere a un método de preparación de una hoja adhesiva. El método incluye recubrir con la composición adhesiva del segundo aspecto un sustrato para formar una capa de dicha composición adhesiva sobre la superficie del sustrato e irradiar la capa de la composición adhesiva con luz UV para formar la hoja adhesiva.

20 En realizaciones preferentes, la etapa de recubrimiento se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente 140°C, tal como inferior a aproximadamente 120°C, 110°C, 100°C o 90°C. En realizaciones más preferentes, con la mezcla de copolímeros acrílicos curables con UV se recubre el sustrato a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 120°C.

25 La capa de copolímero acrílico curable con UV se irradia con luz ultravioleta para formar la hoja adhesiva. En realizaciones preferentes, se encuentra presente un fotoiniciador. Tras la irradiación con luz ultravioleta, el copolímero acrílico curable con UV se cura para formar la hoja adhesiva.

30 En un aspecto adicional, la invención se refiere a la utilización de un copolímero acrílico curable con UV según el segundo aspecto en la fabricación de un adhesivo. Preferentemente, el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión o termofusible.

35 El adhesivo preparado de esta manera u hojas adhesivas formadas a partir del mismo presentan aplicaciones potenciales, por ejemplo en adhesivos de alto rendimiento o recubrimientos funcionales. En comparación con los adhesivos sensibles a la presión a base de solvente, los adhesivos u hojas adhesivas dados a conocer en la presente memoria son ventajosos en el aspecto de que no se requiere secado térmico, lo que se traduce de esta manera en mejoras de productividad ya que se elimina el tiempo de secado. Además, los productos acrílicos a base de solvente según el estado de la técnica sólo pueden recubrirse con hasta 40 a 50 g/m². Ello puede conducir a un secado ineficaz. Lo anterior significa además que se requieren procedimientos multipaso para formar capas más gruesas, lo que puede resultar en un incremento del desperdicio de materiales y la pérdida de productividad. Dicha limitación no se encuentra presente en los métodos dados a conocer en la presente memoria.

45 A continuación, se describe la invención en mayor detalle mediante referencia a una realización concreta, es decir copolímeros acrílicos curables con UV formados a partir de hexilacrilato de 2-etilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo, o acrilato de butilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo. Sin embargo, se entiende que la presente invención no se encuentra limitada a dichas realizaciones, sino que puede adaptarse fácilmente a la utilización de otros monómeros, catalizadores, solventes y fotoiniciadores. Dichas realizaciones alternativas también se encuentran comprendidas en el alcance de la presente invención.

50 Ejemplos

Ejemplos 1 y 2: síntesis del copolímero acrílico curable con UV

55 Se preparó un copolímero acrílico mediante un procedimiento con retardo de 4 horas en la adición de monómeros totales en 720 partes de acetato de etilo mediante copolimerización de 660 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 120 partes de ácido metacrílico, 258 partes de acrilato de metilo y 400 partes de acrilato de etilo. En paralelo, se añadieron 4,77 partes de iniciador AZDN (VAZO 64) y 10,8 partes de dodecilmercaptano (agente de transferencia de cadena). Tras la adición, la mezcla se mantuvo durante 2 h a la temperatura de reflujo para garantizar una conversión completa. La concentración de monómero residual era inferior a 1% según medición mediante cromatografía de gases.

60 Se obtuvo un segundo copolímero acrílico mediante la utilización de una mezcla de monómeros diferentes en un método similar. Se muestran las composiciones de dichas mezclas en la Tabla 1.

	Composición 1 (% en masa)	Composición 2 (% en masa)
Iniciador AZDN	0,33	0,33
N-dodecilmercaptano	0,75	0,75
Acrilato de 2-etilhexilo	45,88	-
Acrilato de butilo	-	45,88
Ácido metacrílico	8,36	8,36
Acrilato de metilo	17,98	17,98
Acrilato de etilo	27,77	27,77

En una segunda etapa, se eliminó el acetato de etilo de la mezcla mediante la utilización de una combinación de calentamiento y vacío. El contenido residual de solvente, medido mediante cromatografía de gases, era inferior a 1% en peso.

5 En una tercera etapa, se añadió metacrilato de glicidilo (1,5% molar) al copolímero acrílico junto con 1.000 ppm de inhibidor MEHQ y 1.000 ppm de catalizador de hidrato de acetilacetato de cinc. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante titulación de las funciones epoxi residuales y se consideró que se había completado al alcanzar la conversión más de 90%.

10 En una cuarta etapa, se formuló el copolímero curable con UV con óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (TPO) como fotoiniciador.

15 A continuación, se utilizó el termofusible totalmente formulado como recubrimiento y se curó tal como se indica posteriormente. El producto final se caracterizó mediante mediciones de la cohesión y la adhesión.

Mediciones de cohesión y adhesión de los copolímeros acrílicos curables con UV formulados preparados en el Ejemplo 1.

20 Se sometieron a ensayo las propiedades adhesivas para su adhesión, pegajosidad y cohesión mediante los métodos descritos a continuación.

Preparación de muestras de ensayo:

25 Todas las cintas para los resultados de PSA en la presente memoria se prepararon mediante transferencia de adhesivo. La composición de PSA líquida no curada se aplicó sobre papel antiadhesivo (Loparex Poly Slik 111/120, Apeldoorn, Países Bajos, rollo nº WO3180672). Las aplicaciones se realizaron a 100°C utilizando una máquina de recubrimiento automático Gardco, 30 cm de carrera, a la velocidad más lenta (aproximadamente 1,5 m/min), utilizando un aplicador Bird ajustable de Braive Instruments, típicamente configurado a 25 a 130 µm. La composición se curó con UV en una cinta transportadora con una velocidad variable utilizando una lámpara UV-Fusion BF9 (bombilla H) con una potencia de 200 vatios/cm, en donde la velocidad dependía del grosor del adhesivo. El rendimiento de la lámpara se sometió a ensayo midiendo la dosis de UV-A, B y C y la irradiancia a la velocidad correcta de la cinta mediante la utilización de un disco

	mJ/cm ²	mW/cm ²
A	873	1.982
B	921	2.105
C	156	361

35 La película enfriada se laminó con una película de 50 µm grosor de PVC blanco para la composición 1 y una película de 50 µm de grosor de PET para la composición 2 utilizando dos dobles pases de un rodillo de caucho duro de 2 kg. La lámina se cortó en tiras de 2,5 cm x aproximadamente 17,5 cm.

40 Todos los ensayos de rendimiento a temperatura ambiente se llevaron a cabo en una sala de control de temperatura constante/humedad constante mantenida a 23 ± 2°C, 50 ± 5% de humedad relativa.

Ensayos de pelado

45 Las cintas preparadas tal como se ha indicado anteriormente pueden aplicarse a paneles de ensayo realizados en acero inoxidable (Al), vidrio y otros materiales. Los ensayos de pelado se llevaron a cabo 20 minutos después de la aplicación según la norma EN 1939 en un aparato Instron. Los resultados se expresan en N por cada 25 mm.

Resistencia a la cizalla

50 La resistencia a la cizalla es una medida de la cohesividad o resistencia interna de un adhesivo. Se basa en la cantidad de fuerza necesaria para desprender una tira adhesiva de una superficie plana estándar en una dirección paralela a la superficie a la que se ha fijado con una presión definida. Se mide en términos de tiempo necesario para

desprender una superficie estándar de material de hoja recubierta con adhesivo respecto de un panel de ensayo de acero inoxidable bajo una carga constante.

5 Los ensayos se llevaron a cabo en cintas aplicadas en un panel de acero inoxidable de manera que una parte de 6,25 mm x 6,25 mm de cada cinta se encontrase en contacto firme con el panel, estando libre una parte terminal de la cinta. El panel con la cinta unida se sujetó en un soporte de manera que el panel formase un ángulo de 178 grados respecto al soporte. Se unió un peso de 1 kg en el extremo libre de la cinta extendida. El ensayo puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas. Se proporcionan los resultados posteriormente.

10 Ensayos SAFT

SAFT también es una medida de la cohesividad o resistencia interna de un adhesivo. Este ensayo es una modificación del ensayo de cizalla, también descrito para el ejemplo en la norma ASTM D-4498-95 en que se utiliza una construcción idéntica, aunque en los presentes ensayos se introduce en un horno en donde se calienta a una tasa constante. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente con una tasa de calentamiento de 1°C por minuto. Se registró la temperatura a la que se caía el peso. En el caso de que el peso todavía colgase a 210°C, se detenía el ensayo y se anotaba este valor.

20 Ensayos de pegajosidad de bucle

El presente método de ensayo está destinado a determinar las propiedades de pegajosidad de un adhesivo sensible a la presión. El presente método de ensayo es aplicable a aquellos adhesivos que forman una unión de resistencia medible rápidamente con el contacto con otra superficie. Estos métodos implican poner en contacto un bucle de adhesivo sensible a la presión con su soporte, con una superficie de acero inoxidable, en donde la única fuerza aplicada es el peso del artículo sensible a la presión mismo. A continuación, se retira el artículo sensible a la presión del sustrato, midiendo la fuerza para desprender el artículo sensible a la presión del adherente utilizando un instrumento medidor. Se llevaron a cabo los ensayos de pegajosidad de bucle 20 minutos después de la aplicación según el método de ensayo final nº 9 en un aparato Instron. Los resultados se expresan en N por cada 25 mm.

30

Productos	Unidades	Composición nº 1	Composición nº 2
Peso de capa	g/m ²	30	65
Cizalla a 70°C, 1 kg/pulgada ²	min	>10.000	>10.000
SAFT, 1 kg/ pulgada ²	°C	210	210
Pelado a 180°, acero, 1 minuto	N/25mm	-	22,9
Pelado a 180°, acero, 20 minutos	N/25mm	-	19,6
Pelado a 180°, acero, 24 h	N/25mm	-	27,3
Pegajosidad de bucle sobre acero	N/25mm	-	22,7
Pelado a 180°, vidrio, 1 minuto	N/25mm	12,6	-
Pelado a 180°, vidrio, 20 minutos	N/25mm	17,6	-
Pelado a 180°, vidrio, 24 h	N/25mm	16,5	-
Pegajosidad de bucle sobre vidrio	N/25mm	18,7	-

Se repitieron las mediciones de pelado y pegajosidad de bucle tras almacenar el adhesivo con composición nº 1 durante 1 y 2 semanas sobre papel soporte en un horno a 70°C.

Constructo envejecido durante 7 días a 70°C		
Productos	Unidades	Composición nº 1
Pelado a 180°, vidrio, 20 minutos	N/25mm	15,0
Pelado a 180°, vidrio, 24 h	N/25mm	14,0
Pegajosidad de bucle sobre vidrio	N/25mm	19,7
Constructo envejecido durante 14 días a 70°C		
Productos	Unidades	Composición nº 1
Pelado a 180°, vidrio, 20 minutos	N/25mm	15,3
Pelado a 180°, vidrio, 24 h	N/25mm	14,6
Pegajosidad de bucle sobre vidrio	N/25mm	17,0

35

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un copolímero acrílico curable con UV, que comprende:
- 5 (a) polimerizar una mezcla de monómeros para formar un copolímero acrílico, comprendiendo la mezcla de monómeros:
- 10 (i) 40% a 95% en peso de por lo menos un monómero (meta)acrilato,
(ii) 5% a 60% en peso de por lo menos un monómero copolimerizable, en el que dicho monómero se selecciona de entre aquellos con homopolímeros que presentan una temperatura de transición vítrea superior a -30°C e
(iii) opcionalmente 0,5% a 20% en peso de por lo menos un monómero funcional copolimerizable que presenta un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo, y
- 15 (b) hacer reaccionar el copolímero acrílico con por lo menos un tipo de monómero, que comprende un grupo funcional curable con UV en presencia de un catalizador para formar el copolímero acrílico curable con UV, en el que el monómero copolimerizable se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de alquilos, acetato de vinilo y mezclas de los mismos, y
- 20 en el que los monómeros que comprenden un grupo curable con UV son monómeros que comprenden un grupo vinilo y un grupo epoxi.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de monómeros comprende:
- 25 (i) por lo menos 45% en peso, preferentemente por lo menos 50% en peso de por lo menos un monómero de (meta)acrilato, y/o
(ii) 94% en peso o menos, preferentemente 80% en peso o menos, más preferentemente 70% en peso o menos de por lo menos un monómero de (meta)acrilato.
- 30 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero o monómeros de (meta)acrilato
- (i) se selecciona de aquellos cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea inferior o igual a -30°C y/o
- 35 (ii) es un (meta)acrilato de alquilo, en el que preferentemente el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de alquilo se encuentra comprendido en el intervalo de 3 a 20, y más preferentemente, el (meta)acrilato de alquilo se selecciona del grupo que consiste en acrilato de butilo, acrilato de isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo y mezclas de los mismos.
- 40 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de monómeros comprende:
- (i) por lo menos 10% en peso, preferentemente por lo menos 20% en peso, de por lo menos un monómero copolimerizable, y/o
- 45 (ii) 59% en peso o menos, preferentemente 50% en peso o menos, más preferentemente 40% en peso o menos de por lo menos un monómero copolimerizable.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de alquilo se encontraba comprendido en el intervalo de 1 a 20, seleccionando preferentemente el (meta)acrilato de alquilo del grupo que consiste en (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, (meta)acrilato de terc-butilo y mezclas de los mismos.
- 50 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de monómeros comprende:
- (i) por lo menos 1% en peso, preferentemente por lo menos 1,5% en peso, de por lo menos un monómero funcional copolimerizable, y/o
- 55 (ii) 10% en peso o menos, preferentemente 7% en peso o menos, de por lo menos un monómero funcional copolimerizable.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero o monómeros funcionales copolimerizables se seleccionan del grupo que consiste en (meta)acrilato de hidroxialquilo, derivados etoxilados y/o propoxilados de (meta)acrilato de hidroxialquilo, aductos de los mismos con lactonas, ácido (meta)acrílico, (meta)acrilato de β -carboxietilo, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo y mezclas de los mismos, en donde el número de átomos de carbono en el grupo alquilo del (meta)acrilato de hidroxialquilo preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de 1 a 20, en donde el (meta)acrilato de hidroxialquilo preferentemente se selecciona del grupo que consiste en (meta)acrilato de hidroxietilo, (meta)acrilato de hidroxipropilo, (meta)acrilato de
- 60
65

- 5 hidroxibutilo, (meta)acrilato de hidroxipentilo, (meta)acrilato de hidroxihexilo, (meta)acrilato de hidroxinonilo, (meta)acrilato de hidroxidecilo, isómeros de los mismos, derivados etoxilatos y/o propoxilatos de los mismos, aductos de los mismos con lactonas; mono(meta)acrilato de dietilenglicol, mono(meta)acrilato de polietilenglicol, mono(meta)acrilato de propilenglicol, mono(meta)acrilato de polipropilenglicol y mezclas de los mismos.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla de monómeros comprende o consiste en:
- 10 a) hexilacrilato de 2-etilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo, o
b) acrilato de butilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el método comprende además la etapa de proporcionar la mezcla de monómeros acrílicos en un solvente adecuado y evaporar el solvente antes de hacer reaccionar el copolímero acrílico con por lo menos un tipo de monómero que comprende un grupo curable con UV, en el que el contenido residual de solvente en el copolímero acrílico después de evaporar el solvente preferentemente es inferior a 1% en peso.
- 15 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los monómeros que comprenden un grupo curable con UV son acrilatos funcionalizados con epoxi, preferentemente ésteres de glicidilo del ácido (meta)acrílico.
- 20 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la temperatura de transición vítrea del copolímero acrílico se encuentra comprendida en el intervalo de -60°C a 20°C, preferentemente de -30°C a 10°C.
- 25 12. Copolímero acrílico curable con UV obtenible de acuerdo con el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 13. Composición adhesiva, preferentemente un adhesivo sensible a la presión (PSA) o composición termofusible, que comprende el copolímero acrílico curable con UV según la reivindicación 12 y un fotoiniciador.
- 35 14. Método de preparación de una hoja adhesiva, que comprende:
- i) recubrir un sustrato con la composición adhesiva según la reivindicación 13 para formar una capa de dicha composición adhesiva sobre la superficie del sustrato, e
ii) irradiar la capa de la composición adhesiva con luz UV para formar la hoja adhesiva.
- 40 15. Utilización de un copolímero acrílico curable con UV según la reivindicación 12 como adhesivo, preferentemente adhesivo sensible a la presión o termofusible.

45