

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 086**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2013** **E 13150155 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014** **EP 2617789**

54 Título: **Sistema reticulante-acelerante para poliacrilatos**

30 Prioridad:

20.01.2012 DE 102012200854

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

24.03.2015

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**PRENZEL, DR. ALEXANDER;
BAMBERG, SARAH;
PAPENBROOCK, MARTEN y
BESCHMANN, JENNIFER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 532 086 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

Sistema reticulante-acelerante para poliacrilatos

- 5 La presente invención se refiere al ámbito técnico de los poliacrilatos reticulables. En concreto se propone un sistema para regular la velocidad de reticulación de los poliacrilatos térmicamente reticulables, el cual está basado en la combinación de una sustancia que contiene grupos epoxi con al menos una di- o poliamina determinada.
- 10 Los poliacrilatos se usan en muchos casos para aplicaciones industriales de gran calidad como adhesivos, sobre todo como adhesivos sensibles a la presión o masas de termosellado, pues han resultado ser muy adecuados para las crecientes exigencias en estos sectores de aplicación. Así, las masas autoadhesivas deben poseer una buena pegajosidad (“tack”), pero también tienen que satisfacer grandes exigencias en cuanto a resistencia al cizallamiento. Al mismo tiempo estas masas deben ser adecuadas para poder aplicarlas como recubrimientos sobre materiales soporte. Todo ello se puede conseguir mediante el uso de poliacrilatos de alto peso molecular y elevada polaridad y su eficiente reticulación. Además se pueden obtener poliacrilatos transparentes y estables a la intemperie.
- 15 En los recubrimientos utilizables como autoadhesivos que están basados en masas de poliacrilato aplicadas en disolución o dispersión, la reticulación térmica forma parte del estado técnico desde hace tiempo. Por regla general se añade el reticulante térmico – por ejemplo un isocianato multifuncional, un quelato metálico o un epóxido multifuncional – a la disolución o dispersión de un poliacrilato dotado de grupos funcionales adecuados, el cual se aplica formando un recubrimiento sobre la superficie de un sustrato y a continuación se seca. De este modo se evaporan los disolventes orgánicos o el agua - en el caso de las dispersiones - y el poliacrilato se reticula de forma adecuada. La reticulación es muy importante para los recubrimientos, pues con ella adquieren suficiente cohesión y resistencia térmica. Sin reticulación los recubrimientos serían demasiado blandos y se desharían con poco esfuerzo.
- 20 Para que el recubrimiento dé buen resultado es esencial tener en cuenta el tiempo de aplicación (intervalo en que el sistema se halla en un estado procesable), el cual puede ser muy distinto según el sistema de reticulación. Si este tiempo es muy corto el reticulante habrá reaccionado ya en la disolución del poliacrilato, con lo cual la disolución estará parcialmente reticulada y ya no podrá aplicarse de manera uniforme.
- 25 El proceso tecnológico de preparación de masas autoadhesivas está en continuo desarrollo. Debido a disposiciones medioambientales más restrictivas y a los precios crecientes de los disolventes se intenta eliminar éstos en la mayor medida posible del proceso de fabricación. Por tanto en la industria tienen cada vez más importancia los procesos de fusión (también llamados procesos de termofusión o procesos hotmelt) con tecnología de aplicación exenta de disolventes, para preparar masas autoadhesivas. Para ello se procesan masas poliméricas fusibles, es decir masas poliméricas que fluyen a temperaturas elevadas sin descomponerse. Estas masas pueden trabajarse de manera excelente en estado fundido. En desarrollos posteriores de este proceso también se pretende preparar las masas poliméricas con poco disolvente o sin disolventes.
- 30 La introducción de la tecnología hotmelt plantea crecientes exigencias para las masas adhesivas. En concreto se investiga muy intensamente la mejora de las masas de poliacrilato fusibles (denominaciones sinónimas: “hotmelts de poliacrilato”, “hotmelts de acrilato”). Hasta la fecha, la reticulación térmica no se ha difundido mucho en la aplicación de las masas de poliacrilato en estado fundido, aunque este proceso tendría ventajas.
- 35 Hasta ahora los hotmelts de acrilato se reticulan, sobre todo, por métodos radioquímicos (radiación UV, radiación electrónica). Sin embargo estos procedimientos tienen diversos inconvenientes:
- En el caso de la reticulación por radiación UV solamente se pueden reticular capas transparentes a la luz UV (permeables al UV).
 - En el caso de la reticulación electrónica (reticulación o curado mediante haces de electrones, también EBC) la radiación electrónica tiene una profundidad de penetración limitada, que depende de la densidad del material irradiado y de la tensión de aceleración.
 - Al final de los dos procedimientos citados las capas presentan un perfil de reticulación, ya que el recubrimiento autoadhesivo no reticula de forma homogénea.
- 40 La capa autoadhesiva debe ser relativamente delgada para que el procedimiento radioquímico pueda producir capas bien reticuladas. El espesor de capa que puede atravesar la radiación depende de la densidad, de la tensión de aceleración (EBC) y/o de la longitud de onda activa (UV), pero siempre es muy limitado. Por lo tanto no es posible reticular cualquier capa gruesa y de ningún modo homogéneamente.
- 45 En el estado técnico también se conocen algunos métodos de reticulación térmica de hotmelts de acrilato. En tales casos, antes del recubrimiento se añade respectivamente un reticulante al acrilato fundido, luego se conforma y se enrolla.
- 50 En la patente EP 0 752 435 A1 se describe una reticulación térmica directa de masas de acrilato termofusibles que contienen grupos NCO reactivos. Los isocianatos exentos de agentes de bloqueo empleados, sobre todo isocianatos estéricamente impedidos y dimerizados, requieren unas condiciones de reticulación muy drásticas, por lo cual una
- 55
- 60
- 65

implementación técnica razonable resulta problemática. En las condiciones bajo las cuales se procesa el producto fundido el procedimiento descrito en la patente EP 0 752 435 A1 provoca una reticulación muy rápida y bastante extensa, lo cual dificulta la aplicación de la masa sobre materiales soporte. En concreto no se pueden obtener capas homogéneas de adhesivo como requieren muchas aplicaciones industriales de cintas adhesivas.

El empleo de isocianatos ya forma parte del estado técnico. El inconveniente de este procedimiento es la liberación de grupos bloqueantes o de fragmentos de los mismos, que pueden tener un efecto negativo en las propiedades técnicas de adherencia. Un ejemplo es la patente US 4,524,104 A. Aquí se describen autoadhesivos termofusibles de acrilato que pueden reticularse con poliisocianatos bloqueados en combinación con cicloamidinas o sales de las mismas como catalizador. En este sistema el obligado catalizador, y también sobre todo sustancias liberadas como HCN, fenol, caprolactama o similares, pueden perjudicar en gran medida las propiedades del producto. Además en este procedimiento suelen necesitarse condiciones drásticas para liberar los grupos reactivos. Hasta la fecha no se conoce una aplicación de este método que sea digna de mención y además no parece atractiva.

La patente DE 10 2004 044 086 A1 describe un método de reticulación térmica de hotmelts de acrilato según el cual un copolímero de acrilato funcionalizado, libre de disolventes, que tiene un tiempo de procesabilidad suficientemente largo para ser mezclado, transportado y aplicado después de añadirle un reticulante térmico, se extiende sobre una capa de otro material en forma de cinta y a continuación se postreticula en condiciones suaves hasta alcanzar una cohesión suficiente para cintas adhesivas. La desventaja de este procedimiento es que la reactividad del reticulante (isocianato) predetermina el tiempo libre de aplicación y el grado de reticulación. Los reticulantes de isocianato ya reaccionan en parte durante la adición y por tanto, según el tipo de sistema, el tiempo exento de gelificación puede ser muy breve. Entonces una masa con elevada proporción de grupos funcionales como hidroxilo o ácido carboxílico ya no puede aplicarse con suficientes garantías. Como consecuencia se obtendría una capa entremezclada con partículas, es decir de aspecto inhomogéneo. Otro problema es que el grado de reticulación alcanzable es limitado. Si se pretende alcanzar un mayor grado de reticulación añadiendo una cantidad superior de reticulante, ello tiene inconvenientes en caso de usar isocianatos multifuncionales. La masa reaccionaría con demasiada rapidez y – en caso de ser posible – solo podría aplicarse con muy poca disponibilidad de tiempo y efectuando el recubrimiento a muy alta velocidad, lo cual empeoraría la problemática del aspecto inhomogéneo de la capa.

La reticulación con epóxidos multifuncionales se describe en la patente EP 1 978 069 A1, donde se pudo comprobar que el uso de acelerantes - sin los cuales los epóxidos no reaccionarían en absoluto con los grupos carboxilo del polímero – permite ajustar el grado de reticulación con independencia de su cinética. Para poder garantizar que la masa sea aplicable después de procesarla en estado fundido, la reticulación en la extrusora debe ser mínima y a continuación debe continuar a temperaturas más bajas que en la extrusora, a fin de obtener unas características óptimas del producto. Los sistemas reticulante-acelerante descritos en la patente EP 1 978 069 A1 satisfacen esta exigencia y se pueden emplear en la industria, pero la reticulación a temperatura ambiente era demasiado lenta. A menudo no es deseable postreticular a temperaturas altas cuando las masas autoadhesivas ya están enrolladas, pues durante la etapa de calentamiento se deformarían.

En principio los epóxidos solo reaccionan por efecto del calor y en concreto solo tras un largo tiempo de aporte de energía térmica. Las sustancias acelerantes conocidas, como por ejemplo $ZnCl_2$, mejoran la capacidad de reacción en el intervalo de las temperaturas de fusión de los polímeros, pero si falta el aporte de energía térmica del exterior (es decir, por ejemplo a temperatura ambiente) la reactividad de los epóxidos se pierde, incluso en presencia de acelerantes, y la reacción de reticulación se interrumpe (por lo tanto los acelerantes ya no actúan a la temperatura indicada). Esto representa un problema, sobre todo, cuando los poliacrilatos procesados como hotmelt se aplican en unos lapsos de tiempo relativamente cortos (algunos minutos) y luego por falta de más aporte de calor se enfrían rápidamente hasta la temperatura ambiente o de almacenamiento. Si no se iniciara otra reacción de reticulación no se alcanzarían grados de reticulación elevados y como resultado la cohesión de la masa sería demasiado baja, lo cual es muy perjudicial para muchos sectores de aplicación de poliacrilatos, como en particular su utilización como masas autoadhesivas.

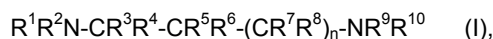
Si el sistema de reticulación con acelerantes que solo actúan en caliente - como por ejemplo $ZnCl_2$ - se añadiera demasiado pronto al sistema de poliacrilato (con el fin de lograr un grado de reticulación suficiente), las masas no se podrían procesar homogéneamente, sobre mezclar y aplicar como recubrimiento, ya que reticularían con demasiada rapidez o incluso “gelificarían” (reticulación descontrolada). En cambio, si el acelerante activa insuficientemente la reticulación del epóxido habrá que contar con un tiempo de postreticulación muy largo o bien habrá que almacenar las masas a temperaturas altas, lo cual no es deseable.

La presente invención tiene por objeto conseguir una reticulación térmica de masas de poliacrilato procesables en estado fundido (“hotmelts de poliacrilato”) que tengan un tiempo de aplicación (“tiempo útil”) suficientemente largo, sobre todo en comparación con el tiempo de aplicación de los sistemas de reticulación térmica conocidos para los hotmelts de poliacrilato. Además hay que poder renunciar al uso de grupos protectores que luego, si es necesario, deben eliminarse mediante radiación actínica u otros métodos. Asimismo hay que ajustar el grado de reticulación de la masa de poliacrilato a un nivel deseado, sin menoscabo de las ventajas del control del proceso. La reticulación posterior también debe proseguir con rapidez a temperaturas bajas, hasta llegar a un nivel definitivo.

De aquí en adelante las masas de poliacrilato también se denominan brevemente “poliacrilatos” como sinónimo. Para las masas de poliacrilato no reticuladas también se emplea el término “polimerizados” y para las masas de poliacrilato total o parcialmente reticuladas el término “polímeros”.

5 Dicho objetivo se resuelve mediante un sistema reticulante-acelerante especial formado por al menos un compuesto epoxi y al menos una diamina o poliamina determinada. Por lo tanto un primer objetivo de la presente invención es un sistema reticulante-acelerante de reticulación térmica de poliacrilatos dotados de grupos funcionales adecuados para reaccionar con grupos epoxi y producir dicha reticulación, el cual comprende al menos una sustancia que lleva al menos un grupo epoxi (reticulante), así como una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)

10



15

donde los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de carbono unido con la cadena principal, de modo que al menos uno de los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} no es un átomo de hidrógeno; los radicales R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de carbono o forman un grupo cicloalquileo de 5-7 miembros, y n es un número entero de 0 a 4 (acelerante).

20

Un sistema reticulante-acelerante permite disponer primeramente de tiempos de aplicación cómodos para las masas de poliacrilato, mientras que más tarde garantiza una postreticulación ininterrumpida incluso a bajas temperaturas, sobre todo a temperatura ambiente. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención evita las desventajas arriba citadas de los sistemas de reticulación convencionales y se ajusta de manera óptima a las exigencias de un proceso realizado a escala industrial para la elaboración de masas autoadhesivas o de productos recubiertos con masas autoadhesivas.

25

30

La combinación de los citados componentes según la presente invención permite ofrecer un método de reticulación térmica que no produce reacciones incontroladas (gelificación de la masa) al procesar las masas termofusibles de poliacrilato y que deja un tiempo de aplicación (“tiempo útil”) suficiente, sobre todo para lograr una capa uniforme y libre de burbujas al extenderlas como recubrimiento o aplicarlas sobre un soporte. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención tiene la gran ventaja de hacer que la obligada postreticulación de la masa de poliacrilato transcurra con rapidez después de su aplicación, sobre todo después de extenderla o aplicarla sobre un soporte, aportando mucha menos energía térmica que en el proceso de fusión, incluso tras el enfriamiento, y sin necesidad de irradiación actínica. Por reticulación rápida se entiende que la porción elástica de la masa, medida por el método del recorrido de microcizallamiento H3, sea muy superior al 25%, con especial preferencia superior al 35%, al cabo de una semana.

35

40

Con el sistema reticulante-acelerante de la presente invención los poliacrilatos pueden seguir reticulando sin aporte adicional activo, es decir operacional, de energía térmica (calefacción), sobre todo después de enfriar a temperatura ambiente (TA, 20°C) o a una temperatura próxima a la temperatura ambiente. Especialmente en esta fase de la reticulación se puede prescindir de la calefacción, sin que se interrumpa la reacción de reticulación.

45

En la presente invención se entiende como “reticulante” una sustancia con la cual las moléculas de poliacrilato se interconectan mediante enlaces covalentes formando estructuras tridimensionales. Como “acelerante” se entiende una sustancia que fomenta la reacción de reticulación aumentando significativamente su velocidad respecto a la misma reacción en ausencia de acelerante. Naturalmente esto es válido para parámetros de reacción comparables y sobre todo a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de los poliacrilatos. En este intervalo de temperatura la reacción de reticulación no tendría lugar sin acelerante o transcurriría con gran lentitud. Por tanto el acelerante mejora sustancialmente la cinética de la reacción de reticulación. Según la presente invención ello puede tener lugar de forma catalítica y también integrándolo en el desarrollo de la reacción.

50

55

Por “poliacrilatos” se entienden aquellos polímeros cuya base monomérica consta al menos en un 30% de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, de manera que en general y con preferencia el contenido de ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico es como mínimo del 30%. Sobre todo se entiende por “poliacrilato” un producto polimerizado que puede obtenerse mediante la polimerización radicalaria de monómeros acrílicos y/o metacrílicos y dado el caso otros monómeros copolimerizables.

60

El sistema reticulante-acelerante de la presente invención contiene al menos como reticulante una sustancia que lleva al menos un grupo epoxi. Como sustancias epoxidadas se usan preferiblemente epóxidos multifuncionales, es decir, que poseen como mínimo dos funciones epoxi por molécula (por tanto al menos difuncionales en cuanto a grupos epoxi). Estos compuestos pueden ser aromáticos o alifáticos.

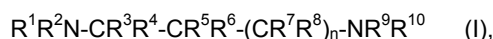
65

Como epóxidos multifuncionales adecuados cabe mencionar por ejemplo: oligómeros de epoclorhidrina, epoxi-éteres de alcoholes polivalentes (sobre todo de etilen-, propilen- y butilenglicoles, poliglicoles, tiodiglicoles, glicerina, pentaeritrita, sorbita, polivinilalcohol, polialilalcohol y similares); epoxi-éteres de fenoles polivalentes (sobre todo de resorcina, hidroquinona, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-dibromo-

fenil)-metano, bis-(4-hidroxi-3,5-difluorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-metilfenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3-clorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, bis-(4-hidroxifenil)-difenilmetano, bis (4-hidroxifenil)-4'-metilfenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-2,2,2-tricloroetano, bis-(4-hidroxifenil)-(4-clorofenil)-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona) y sus hidroxietiléteres; productos de condensación de fenol-formaldehído como fenol-alcoholes, resinas de fenol-aldehído y análogas; epóxidos con contenido de S y N (por ejemplo *N,N*-diglicidil-anilina, *N,N'*-dimetildiglicidil-4,4-diaminodifenilmetano), así como epóxidos que pueden prepararse según métodos usuales a partir de ácidos carboxílicos poliinsaturados o de ésteres monoinsaturados de alcoholes insaturados, ésteres de glicidilo, ésteres de poliglicidilo obtenidos por polimerización o copolimerización de ésteres de glicidilo de ácidos insaturados o de otros compuestos ácidos (ácido cianúrico, sulfuro de glicidilo, trimetilen-trisulfona cíclica o sus derivados y otros).

Como éteres provistos de grupos epoxi son muy adecuados según la presente invención, por ejemplo: 1,4-butandiol-diglicidiléter, poliglicerol-3-glicidiléter, ciclohexandimetanoldiglicidiléter, glicerintriglicidiléter, neopentilglicoldiglicidiléter, pentaeritritoltetraglicidiléter, 1,6-hexandiol-diglicidiléter, polipropilenglicoldiglicidiléter, trimetilolpropantriglicidiléter, bisfenol-A-diglicidiléter y bisfenol-F-diglicidiléter.

El sistema reticulante-acelerante de la presente invención contiene además al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I) como acelerante



donde los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo alquileo de 1 hasta 8 átomos de carbono unido con la cadena principal, de modo que al menos uno de los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} no es un átomo de hidrógeno; los radicales R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de carbono o forman un grupo cicloalquileo de 5-7 miembros, y n es un número entero de 0 a 4.

"Sustituido" significa que un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono perteneciente al radical respectivo está reemplazado por otro átomo o grupo químico, por ejemplo un grupo funcional, de modo que el átomo o grupo unido directamente a dicho átomo de carbono del radical también puede ser un heteroátomo, es decir no un átomo de carbono. La expresión "radical alquilo sustituido" incluye aquellos radicales que por su naturaleza se pueden seguir designando como radicales alquilo a pesar de la sustitución. A ellos pertenecen por ejemplo los radicales halogenados directamente en posición 1, es decir directamente en el átomo de carbono unido al átomo de nitrógeno. En cambio el término "radical alquilo sustituido" no incluye, por ejemplo, aquellos radicales cuyo átomo de carbono en posición 1 forma parte de un grupo carbonilo o de un grupo funcional comparable y por consiguiente ya no son radicales alquilo por su naturaleza.

"Grupo alquileo unido con la cadena principal" significa que dicho grupo alquileo une el átomo de nitrógeno con uno de los átomos de carbono a los que pertenecen los radicales R^3 hasta R^8 .

Las sustancias correspondientes a la fórmula general (I) son 3-(dimetilamino)-1-propilamina, *N,N*-dimetil-1,3-propandiamina, *N,N,N'*-trimetil-1,3-propandiamina, *N*-metil-1,3-diaminopropano, *N,N*,2,2-tetrametil-1,3-propandiamina, *N,N*,2-trimetil-1,3-propandiamina, (3-amino-2-metilpropil)dimetilamina, (1-etil-3-piperidinil)metanamina, pentametildietilentriamina, *N,N,N',N'',N'''*-pentametildipropilentriamina, *N,N*-bis(3-dimetilaminopropil)-*N*-isopropanolamina, *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N,N*-diisopropanolamina, *N'*-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina, *N,N,N'*-trimetilaminoetiletanolamina. La sustancia correspondiente a la fórmula general (I) está escogida entre las sustancias anteriormente enumeradas.

En la fórmula general (I) al menos uno de los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} representa preferiblemente un grupo metilo. Con especial preferencia R^1 y R^2 y/o R^9 y R^{10} representan respectivamente un grupo metilo. Esto significa que tanto R^1 como R^2 o tanto R^9 como R^{10} o bien todos los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} representan un grupo metilo en la fórmula general (I).

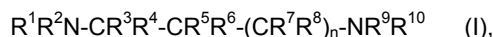
En la fórmula general (I) los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} también pueden representar radicales alquilo sustituidos, por ejemplo con grupos aminoalquilo o hidroxilo. Un radical R^1 , R^2 , R^9 o R^{10} en forma de un grupo alquileo unido con la cadena principal se encuentra por ejemplo en la (1-etil-3-piperidinil)metanamina.

Asimismo se encontró que es posible lograr un efecto especialmente positivo en la actividad del acelerante cuando hay dos funciones amínicas unidas entre sí mediante un puente C_2 . Por consiguiente en la fórmula general (I) n es preferiblemente igual a 0 (nulo).

En la fórmula general (I) n es con especial preferencia igual a 0 (nulo) y R^1 y R^2 y/o R^9 y R^{10} representan respectivamente un grupo metilo.

La sustancia de la fórmula general (I) existente como mínimo está escogida preferentemente, según la presente invención, entre *N,N,N,N,N*-pentametildietilentriammina y *N*'-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina. Estas sustancias permiten activar con especial eficiencia el enlace mediante los grupos epoxi del reticulante.

Otro objeto de la presente invención es una composición térmicamente reticulable que lleva al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para las reacciones de reticulación con los grupos epoxi y un sistema reticulante-acelerante según la presente invención. En concreto se refiere a una composición térmicamente reticulable que contiene al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para las reacciones de reticulación con grupos epoxi, al menos una sustancia que lleva un grupo epoxi (acelerante) y al menos una sustancia correspondiente a la fórmula general (I)



donde los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o cicloalquilo sustituido o no sustituido de 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo alquileno de 1 hasta 8 átomos de carbono unido con la cadena principal, de modo que al menos uno de los radicales R^1 , R^2 , R^9 y R^{10} no es un átomo de hidrógeno; los radicales R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 hasta 8 átomos de carbono o forman un grupo cicloalquileno de 5-7 miembros, y n es un número entero de 0 a 4 (acelerante).

El contenido total de sustancias que contienen al menos un grupo epoxi (reticulante) es preferiblemente del 0,1 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,15 - 0,4% en peso respecto al poliacrilato puro (sin aditivos) por reticular. El contenido total de acelerante es preferiblemente del 0,05 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,1 - 1,2% respecto al poliacrilato exento de aditivos por reticular. "Poliacrilato puro por reticular" significa según la presente invención "solo el poliacrilato que debe reticularse", sin cualquier aditivo. Resulta especialmente ventajoso elegir la proporción de reticulante de tal modo que el poliacrilato reticulado se obtenga con una porción elástica de al menos el 20%. Preferiblemente la porción elástica es como mínimo del 40%, con mayor preferencia de al menos el 60% (medida respectivamente por el método H3, véase parte experimental).

Por tanto como monómeros o comonómeros para la preparación del poliacrilato se usan preferiblemente monómeros provistos de grupos funcionales reticulables con grupos epoxi. Preferentemente se trata de monómeros con grupos ácidos (sobre todo grupos de ácido carboxílico, sulfónico o fosfónico) y/o grupos hidroxilo y/o grupos de anhídrido de ácido y/o grupos epoxi y/o grupos amino; con especial preferencia se trata de monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico. Resulta particularmente ventajoso que el poliacrilato lleve ácido acrílico y/o ácido metacrílico incorporado en el polímero.

Aparte de los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de hasta 30 átomos de C, otros monómeros utilizables como comonómeros del poliacrilato son por ejemplos los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos de hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes de 1 hasta 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos de 2 hasta 8 átomos de C y 1 o 2 enlaces dobles o mezclas de estos monómeros.

Las propiedades del poliacrilato (masa autoadhesiva, masa de termosellado, material vicoelástico no pegajoso y análogos) se pueden regular concretamente variando la temperatura de transición vítrea del polímero mediante las distintas proporciones en peso de cada uno de los monómeros.

En los sistemas cristalinos puros hay un equilibrio térmico entre cristal y líquido en el punto de fusión T_f . En cambio los sistemas amorfos o parcialmente cristalinos se caracterizan por la conversión de una fase amorfa o parcialmente cristalina más o menos dura en una fase más blanda (gomosa hasta viscosa). Al llegar al punto de transición vítrea, en los sistemas poliméricos, sobre todo, tiene lugar la "descongelación" (o "congelación" al enfriarse) del movimiento molecular browniano de los segmentos de cadena más largos.

Por consiguiente el paso del punto de fusión T_f (también llamado "temperatura de fusión", que de hecho solo está definida para los sistemas cristalinos puros) al punto de transición vítrea T_G (también conocido como temperatura de transición vítrea, temperatura vítrea) se puede considerar fluido, según la proporción de cristalinidad parcial de la muestra analizada.

En el marco de este documento, según la explicación anterior, la indicación del punto de transición vítrea incluye el punto de fusión; por tanto bajo el punto de transición vítrea (o lo que es lo mismo, bajo la temperatura de transición vítrea) también se entiende el punto de fusión de los respectivos sistemas "fundentes". Los datos de temperaturas de transición vítrea se refieren a la determinación por análisis dinámico-mecánico (DMA) a bajas frecuencias.

Para obtener polímeros, por ejemplo masas autoadhesivas o masas de termosellado, que tengan las temperaturas de transición vítrea deseadas se elige preferiblemente una composición cuantitativa de la mezcla de monómeros que dé el valor T_G requerido según una ecuación (G1) análoga a la ecuación de Fox (véase G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123).

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

5 Aquí n representa el número correlativo de los monómeros empleados, w_n el porcentaje en masa del respectivo monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$ la correspondiente temperatura de transición vítrea del homopolímero del respectivo monómero n en K.

Preferentemente se usa un poliacrilato al que se le puede atribuir la siguiente composición de monómeros:

a) ésteres del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico de la siguiente fórmula



donde $R^I = H$ o CH_3 y R^{II} es un radical alquilo de 4 hasta 14 átomos de C,

b) monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales del tipo ya definido para la reactividad con grupos epoxi,

c) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados copolimerizables con el componente (a).

20 Para utilizar el poliacrilato como autoadhesivo hay que elegir los correspondientes componentes (a), (b) y (c) de manera que el producto polimerizado tenga en concreto una temperatura de transición vítrea $\leq 15^\circ C$ (DMA a bajas frecuencias).

25 Para elaborar masas autoadhesivas es muy ventajoso elegir concretamente una proporción del 45 hasta el 99% en peso de monómeros del componente (a), del 1 hasta el 15% en peso de monómeros del componente (b) y del 0 hasta el 40% en peso de monómeros del componente (c) (los datos se refieren a la mezcla de monómeros para el "polímero base", es decir sin la incorporación de posibles aditivos al polímero terminado, como resinas, etc.).

30 Cuando hay que usar el poliacrilato como adhesivo termofusible, es decir como un material que se vuelve pegajoso al calentarlo, las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) se eligen concretamente de modo que el copolímero tenga una temperatura de transición vítrea (T_G) entre $15^\circ C$ y $100^\circ C$, preferiblemente entre $30^\circ C$ y $80^\circ C$, con especial preferencia entre $40^\circ C$ y $60^\circ C$.

35 Un material viscoelástico, que puede estar laminado por ambas caras con capas autoadhesivas, tiene en concreto una temperatura de transición vítrea (T_G) entre $-50^\circ C$ y $+100^\circ C$, preferiblemente entre $-20^\circ C$ y $+60^\circ C$, sobre todo entre $0^\circ C$ y $40^\circ C$. En este caso también hay que elegir adecuadamente las proporciones de los componentes (a), (b) y (c).

40 Los monómeros del componente (a) son particularmente de tipo plastificante y/o apolar. Como monómeros (a) se emplean preferiblemente ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, con especial preferencia de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos de estos monómeros cabe mencionar: acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isoocitilo, metacrilato de isoocitilo y sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de 2-etilhexilo.

45 Los monómeros del componente (b) son en concreto monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales que, sobre todo, pueden reaccionar con los grupos epoxi.

50 Para el componente (b) se usan preferiblemente monómeros con grupos funcionales elegido del grupo formado por: hidroxilo, ácido carboxilo, ácido sulfónico o ácido fosfónico, anhídridos de ácido, epoxi, aminas. Como ejemplos especialmente preferidos de los monómeros del componente (b) cabe mencionar: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido β -acriloil-oxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

55 En principio se pueden usar como componente (c) todos los compuestos con funcionalidad vinílica copolimerizables con el componente (a) y/o con el componente (b). Los monómeros del componente (c) pueden servir para ajustar las propiedades de la masa autoadhesiva resultante.

60 Como ejemplos de los monómeros del componente (c) cabe citar:

acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de *sec*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de *terc*-butilfenilo, metacrilato de *terc*-butilfenilo,

metacrilato de dodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetil-adamantilo, metacrilato de 4-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicolmonometilo, metoxi metacrilato de polietilenglicol 350, metoxi metacrilato de polietilenglicol 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoro-etilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-isopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-hexafluoro-butilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-butilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, *N*-(1-metilundecil)acrilamida, *N*-(*n*-butoximetil)acrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-(*n*-octadecil)acrilamida, asimismo amidas *N,N*-dialquil-sustituidas como por ejemplo *N,N*-dimetilacrilamida, *N,N*-dimetilmetacrilamida, *N*-bencilacrilamida, *N*-isopropilacrilamida, *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-octilacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, viniléteres como vinilmetiléter, etilviniléter, vinil-isobutiléter, ésteres de vinilo como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, halogenuros de vinilo, cloruro de vinilideno, halogenuros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, *N*-vinilftalimida, *N*-vinil-lactama, *N*-vinilpirrolidona, estireno, α - y p -metilestireno, α -butilestireno, 4-*n*-butilestireno, 4-*n*-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonómeros como metacrilato de 2-poliestirenoetil (peso molecular M_w de 4000 hasta 13000 g/mol), metacrilato de poli(metacrilato de metilo)etilo (M_w de 2000 hasta 8000 g/mol).

Los monómeros del componente (c) también se pueden elegir ventajosamente de manera que contengan grupos funcionales promotores de una subsiguiente reticulación radioquímica (por ejemplo mediante radiación electrónica, UV). Como fotoiniciadores copolimerizables son adecuados, por ejemplo, el acrilato de benzoina y los derivados de benzofenona funcionalizados con acrilato. Monómeros que promueven una reticulación por radiación electrónica son por ejemplo el acrilato de tetrahidrofurfurilo, la *N-terc*-butilacrilamida y el acrilato de alilo.

Los poliácridatos se pueden preparar según los métodos conocidos del especialista, sobre todo, de forma ventajosa, mediante polimerizaciones radicalarias convencionales o polimerizaciones radicalarias controladas. Los poliácridatos se pueden preparar por copolimerización de los componentes monoméricos, usando los iniciadores corrientes de polimerización y, dado el caso, reguladores, y polimerizando a las temperaturas habituales en masa, en emulsión, por ejemplo en agua o en hidrocarburos líquidos, o en disolución.

Los poliácridatos se preparan preferiblemente polimerizando los monómeros en disolventes, particularmente en disolventes con un intervalo de ebullición de 50 hasta 150°C, preferiblemente de 60 hasta 120°C, empleando las cantidades usuales de iniciadores de polimerización, que en general están comprendidas entre 0,01 y 5, sobre todo entre 0,1 y 2% en peso (respecto al peso total de monómeros).

En principio son adecuados todos los iniciadores usuales conocidos del especialista. Como ejemplos de fuentes de radicales cabe citar peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, p.ej. peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*t*-butilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de *t*-butilo, benzopinacol. En un procedimiento muy preferido se emplea como iniciador radicalario 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67® de la firma Du-Pont) o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azobisisobutironitrilo; AIBN; Vazo® 64™ de la firma DuPont).

Como disolventes pueden utilizarse alcoholes tales como metanol, etanol, *n*- e iso-propanol, *n*- e iso-butanol, sobre todo isopropanol y/o isobutanol, y también hidrocarburos como el tolueno y en particular bencinas con un intervalo de ebullición de 60 hasta 120°C. Además se pueden usar cetonas, preferiblemente acetona, metil-etilcetona, metil-isobutilcetona, y ésteres como el acetato de etilo, así como mezclas de este tipo de disolventes, prefiriéndose las mezclas que llevan isopropanol, sobre todo en una proporción del 2 al 15% en peso, preferiblemente del 2 al 10% en peso, respecto a la mezcla de disolventes utilizada.

Los pesos moleculares medios M_w de los poliácridatos están comprendidos preferiblemente en un intervalo de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol, muy preferentemente en un intervalo de 100.000 hasta 1.000.000 g/mol, sobre todo en un intervalo de 150.000 hasta 500.000 g/mol [los datos del peso molecular medio M_w y de la polidispersión PD se refieren en este documento a la determinación por cromatografía sobre gel (véase el método de medición A2, parte experimental)]. Además puede ser conveniente realizar la polimerización en presencia de reguladores adecuados como tioles, compuestos halogenados y/o alcoholes, a fin de ajustar el peso molecular medio deseado.

El poliácridato tiene preferiblemente un valor K entre 30 y 90, con especial preferencia entre 40 y 70, medido en tolueno (solución al 1%, a 21°C). El valor K según Fikentscher es una medida del peso molecular y de la viscosidad del producto polimerizado.

Según la presente invención son especialmente adecuados los poliacrilatos que poseen una distribución estrecha del peso molecular (polidispersión $PD < 4$). A pesar de su peso molecular relativamente bajo estas masas tienen una resistencia al cizallamiento muy buena tras la reticulación. Además el menor peso molecular facilita el procesado en estado fundido, ya que la viscosidad de flujo es inferior a la de un poliacrilato con distribución más ancha, en iguales condiciones de aplicación. Los poliacrilatos de distribución estrecha se pueden preparar ventajosamente mediante polimerización aniónica o por métodos de polimerización radicalaria controlada, siendo esta última especialmente adecuada. En las patentes US 6,765,078 B2 y US 6,720,399 B2 se describen ejemplos de este tipo de poliacrilatos preparados por el método RAFT. Los respectivos poliacrilatos también se pueden preparar a través de *N*-oxilos, tal como está descrito por ejemplo en la patente EP 1 311 555 B1. La polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP) también se puede emplear ventajosamente para sintetizar poliacrilatos con distribución estrecha, utilizando preferiblemente halogenuros secundarios o terciarios, monofuncionales o difuncionales, como iniciadores y complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au para extraer el o los halogenuros. En las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A se describen las diversas posibilidades de la ATRP.

Los poliacrilatos que deben reticularse llevan grupos funcionales adecuados para reaccionar y unirse con los grupos epoxi. Este tipo de reacciones son en concreto reacciones de adición y sustitución. Preferentemente tiene lugar una unión entre los componentes que llevan los grupos funcionales y los componentes que llevan los grupos epoxi, sobre todo una reticulación entendida como puentes de enlace entre los componentes del polímero que llevan los grupos funcionales, a través de las moléculas de reticulante que llevan los grupos epoxi. Las sustancias provistas de grupos epoxi son preferiblemente epóxidos multifuncionales, es decir aquellos que contienen al menos dos grupos epoxi; por tanto se produce globalmente una unión indirecta de los componentes que llevan los grupos funcionales.

La composición reticulable de la presente invención puede incluir al menos una resina taquificante. Como resinas taquificantes se pueden usar las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. En concreto se remite a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, a las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, resinas de hidrocarburo hidrogenadas, resinas de hidrocarburo funcionales y resinas naturales. Se pueden emplear preferentemente resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sales, resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas C5, C9 y otras resinas de hidrocarburo. También se pueden utilizar ventajosamente combinaciones de estas y otras resinas para ajustar del modo deseado las propiedades de la composición resultante. Con especial preferencia se pueden usar todas las resinas compatibles (solubles) con el respectivo poliacrilato. La composición reticulable de la presente invención contiene con especial preferencia resinas terpenofenólicas y/o ésteres de colofonia.

La composición reticulable de la presente invención también puede contener opcionalmente cargas, colorantes y pigmentos en forma de polvo y/o de granulado, incluyendo en particular cargas abrasivas y de refuerzo como por ejemplo cretas (CaCO_3), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y negros de humo, asimismo en grandes proporciones, es decir del 1 hasta el 50% en peso respecto a la totalidad de la receta. Sobre todo se pueden usar distintas formas de creta como carga, con especial preferencia cretas Mikrosöhl. Para unas proporciones preferidas de hasta el 30% en peso respecto a la composición total, las propiedades técnicas de adherencia (resistencia al cizallamiento a TA, adhesión inmediata sobre acero y PE) apenas varían con la adición de carga.

La composición reticulable o la composición final reticulada también puede contener cargas retardantes de llama, como por ejemplo polifosfato amónico; cargas eléctricamente conductoras, como por ejemplo negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferas recubiertas de plata; materiales térmicamente conductores, como por ejemplo nitruro de boro, óxido de aluminio, carburo de silicio; aditivos ferromagnéticos, como por ejemplo óxidos de hierro (III); aditivos para aumentar el volumen, en particular para obtener capas espumadas o espumas sintácticas, por ejemplo agentes expansores, esferas macizas de vidrio, esferas huecas de vidrio, microesferas carbonizadas, microesferas fenólicas, microesferas de otros materiales, microesferas expandibles (Expancel® de la firma Akzo Nobel), sílice, silicatos, materiales orgánicos renovables, como por ejemplo harina de madera, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras; antioxidantes, agentes fotoprotectores, antiozonantes, coadyuvantes de mezcla y/o agentes hinchantes. Como antioxidantes se pueden usar, preferiblemente, tanto los de tipo primario, p.ej. 4-metoxifenol o Irganox® 1076, como los de tipo secundario, p.ej. Irgafos® TNPP o Irgafos® 168 de la firma BASF, dado el caso también combinados en entre sí. Otros antioxidantes utilizables son la fenotiazina (captador de radicales de C) y la hidroquinona-monometiléter en presencia de oxígeno, así como el propio oxígeno.

Opcionalmente se pueden agregar plastificantes, en concreto a concentraciones de hasta el 5% en peso. Como plastificantes pueden añadirse, por ejemplo, poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos, polifosfatos, adipatos y/o citratos.

Según la presente invención, el o los poliacrilatos térmicamente reticulables o reticulados también pueden estar mezclados opcionalmente con otros polímeros. Para ello son apropiados los polímeros basados en caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico y poli(viniléter). Se ha demostrado que es conveniente añadir estos polímeros en forma granulada o triturada de otro manera al poliacrilato antes de la incorporación del reticulante térmico. La mezcla polimérica se efectúa preferentemente en una extrusora, con mayor preferencia en una extrusora multihusillo o en una extrusora de rodillos planetarios. Para estabilizar los poliacrilatos térmicamente

reticulados, en particular las mezclas poliméricas de hotmelts acrílicos con otros polímeros, puede ser conveniente irradiar el material conformado con bajas dosis de radiación electrónica. A tal fin pueden añadirse opcionalmente al poliacrilato promotores de la reticulación tales como un acrilato, poliéster y/o uretanacrilato di-, tri- o multifuncional.

5 Otro objeto de la presente invención es un poliacrilato reticulado que puede obtenerse por reticulación térmica de la composición térmicamente reticulable según la presente invención.

10 Otro objeto de la presente invención es un método para reticular térmicamente poliacrilatos provistos de grupos funcionales adecuados para entrar en reacciones de reticulación con grupos epoxi, incluyendo el uso de un sistema reticulante-acelerante según la presente invención.

15 El método de la presente invención puede incluir una concentración de la disolución o dispersión de poliacrilato resultante de la preparación del polímero. El producto polimerizado se puede concentrar en ausencia de sustancias reticulantes y acelerantes. También se puede añadir como máximo una de estas sustancias al producto polimerizado antes de la concentración y luego efectuar ésta en presencia de esta(s) sustancia(s).

20 Después los productos polimerizados se transfieren preferiblemente a un mezclador. En unas formas de ejecución especiales del método de la presente invención la concentración y la mezcla se pueden realizar en el mismo reactor. Como mezclador se puede emplear, sobre todo, una extrusora. En el mezclador los productos polimerizados están preferiblemente en estado fundido, bien porque se han introducido fundidos o porque se calientan en el mezclador hasta su fusión. Los productos polimerizados se mantienen convenientemente fundidos en el mezclador mediante calefacción.

25 Mientras el producto polimerizado no contenga reticulantes (epóxidos) ni acelerantes, la temperatura que puede alcanzar la mezcla fundida solo está limitada por la temperatura de descomposición del producto polimerizado. La temperatura de proceso en el mezclador suele estar comprendida entre 80 y 150°C, sobre todo entre 100 y 120°C.

30 Las sustancias que contienen grupos epoxi se añaden al producto polimerizado preferiblemente antes de la adición del acelerante o junto con él. Se pueden agregar a los monómeros antes o durante la etapa de polimerización, si son suficientemente estables en ella. Con especial preferencia las sustancias que contienen grupos epoxi se añaden al producto polimerizado antes de introducirlo en el mezclador o durante su introducción en el mezclador, es decir junto con los productos polimerizados.

35 En procedimientos muy preferidos las sustancias acelerantes se añaden a los productos polimerizados poco antes del subsiguiente acabado, que consiste concretamente en un recubrimiento u otro tipo de conformado. El intervalo de tiempo para efectuar la adición antes de aplicar el recubrimiento depende especialmente del tiempo de trabajo disponible, es decir del tiempo durante el cual el producto fundido puede procesarse sin que las propiedades del producto final resulten perjudicadas. Con el método de la presente invención se pueden conseguir unos tiempos de aplicación de unos pocos hasta algunas decenas de minutos (según la elección del parámetro de ensayo), lo cual permite añadir el acelerante en este lapso de tiempo antes de aplicar el recubrimiento. Es conveniente añadir el acelerante lo más tarde posible al producto fundido, pero tan pronto como sea necesario para homogeneizarlo bien con la masa polimérica. Han resultado muy ventajosos los lapsos de tiempo de 2 hasta 10 minutos, sobre todo de más de 5 minutos, antes de iniciar el subsiguiente acabado a una temperatura de proceso de 110 hasta 120°C.

45 Los reticulantes (epóxidos) y los acelerantes también se pueden agregar juntos antes del subsiguiente acabado del polímero, es decir ventajosamente en la fase antes descrita para los acelerantes. En tal caso es conveniente que los reticulantes y los acelerantes se introduzcan simultáneamente en un mismo punto del proceso, si es preciso como mezcla epóxido-acelerante.

50 En las formas de ejecución arriba descritas también cabe en principio la posibilidad de intercambiar el momento y el lugar de adición de reticulantes y acelerantes, introduciendo el acelerante antes que las sustancias que llevan los grupos epoxi.

55 En el proceso de mezcla la temperatura del producto polimerizado al añadir los reticulantes y/o los acelerantes es preferiblemente de 50 a 150°C, con mayor preferencia de 70 a 130°C y sobre todo de 80 a 120°C.

60 En general se ha comprobado que es muy ventajoso añadir el reticulante, es decir la sustancia que contiene los grupos epoxi, en una proporción del 0,1 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,15 - 0,4% en peso respecto al polímero sin aditivos. También es ventajoso añadir el acelerante en una proporción del 0,05 – 5% en peso, con especial preferencia del 0,1 - 1,2% en peso respecto al polímero libre de aditivos. Resulta especialmente ventajoso elegir la proporción de reticulante de manera que la porción elástica de los poliacrilatos reticulados sea como mínimo el 20%. Preferiblemente la porción elástica es como mínimo del 40%, con mayor preferencia como mínimo del 60% (medida respectivamente según el método H3, véase parte experimental).

65 Tras el recubrimiento la masa polimérica se enfría muy rápidamente hasta la temperatura de almacenamiento, en general hasta la temperatura ambiente. El sistema reticulante-acelerante de la presente invención es muy adecuado

para hacer que la reacción de reticulación progrese sin aporte de energía térmica adicional (sin aporte de calor). El o los acelerantes de la presente invención y sus concentraciones se pueden elegir ventajosamente de manera que la porción elástica del poliacrilato al abandonar el proceso de mezcla a temperaturas más bajas que en el proceso, por ejemplo a temperatura ambiente, supere un valor de 25%, preferiblemente del 35% al cabo de una semana, sobre todo al cabo de tres días, y por tanto se obtenga un producto operativo (en particular una cinta adhesiva o una capa soporte funcional basada en el poliacrilato).

Por consiguiente, mediante el sistema reticulante-acelerante de la presente invención la reacción de reticulación entre los grupos funcionales del poliacrilato y los epóxidos también se desarrolla completamente en condiciones normales, sobre todo a temperatura ambiente, sin aporte de calor.

Para indicar las proporciones recíprocas de los componentes del reticulante-acelerante de la presente invención y su relación respecto al poliacrilato reticulable se puede utilizar la relación de número de grupos epoxi del reticulante a número de grupos funcionales reactivos del poliacrilato. En principio esta relación se puede elegir libremente de manera que haya un exceso de grupos funcionales, igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos epoxi.

Esta relación se elige preferiblemente de modo que el número de grupos epoxi esté en defecto o como máximo sea igual; la relación de número total de grupos epoxi del reticulante a número total de grupos funcionales del poliacrilato adecuados para entrar en reacciones de reticulación con los grupos epoxi está comprendida preferentemente en el intervalo de 0,01 : 1 hasta 1 : 1, sobre todo de 0,02 : 1 hasta 0,4 : 1.

Por tanto los grupos funcionales del poliacrilato, con especial preferencia grupos carboxílicos, están en exceso sobre los grupos epoxi, a fin de que en el producto polimerizado haya suficientes grupos funcionales, es decir puntos de reticulación o unión potencial, para lograr la reticulación deseada.

En principio la relación de grupos activos del acelerante a grupos epoxi del reticulante se puede elegir libremente, de manera que haya un exceso de grupos activos del acelerante, igualdad numérica de grupos o un exceso de grupos epoxi. Como grupos activos del acelerante entran en consideración grupos amino y grupos fosfino, incluyendo todos los primarios, secundarios y terciarios, por consiguiente todos los grupos amino y fosfino tanto sustituidos como sin sustituir. La relación de número de grupos amino y fosfino sustituidos y no sustituidos del acelerante a número de grupos epoxi del reticulante es preferiblemente de 0,2 : 1 hasta 4 : 1.

Una vez mezclada la masa puede efectuarse el acabado del polímero, en concreto el recubrimiento sobre un soporte permanente o temporal. Un soporte permanente queda unido a la capa de masa adhesiva aplicada, mientras que el soporte temporal se retira de la capa de masa adhesiva en la siguiente etapa del proceso, por ejemplo durante la confección de la cinta adhesiva, o durante el uso.

El recubrimiento con las masas autoadhesivas se puede realizar mediante las boquillas de aplicación de hotmelts conocidas del especialista o preferiblemente con máquinas aplicadoras de rodillos, también llamadas calandrias de revestimiento. Las calandrias de revestimiento pueden constar ventajosamente de dos, tres, cuatro o más rodillos.

Al menos uno de los rodillos tiene preferiblemente una superficie antiadherente, con preferencia todos los rodillos que entran en contacto con el poliacrilato. En procedimientos favorables todos los rodillos de la calandria pueden tener un acabado antiadherente. Como superficie antiadherente se emplea preferentemente un material compuesto de acero-cerámica-silicona. Estas superficies tienen resistencia térmica y mecánica.

Se ha comprobado que resulta especialmente ventajoso el empleo de rodillos con una superficie estructurada, en concreto una superficie sin contacto completo con la capa polimérica aplicada, que es menor en comparación con un rodillo liso. Resultan especialmente ventajosos los rodillos estructurados como cilindros con una redícula metálica, por ejemplo de acero.

El recubrimiento se puede efectuar de manera especialmente ventajosa según métodos como los descritos en la patente WO 2006/027387 A1 desde la página 12, línea 5 hasta la página 20, línea 13 y en concreto bajo los párrafos "variante A" (página 12), "variante B" (página 13), "variante C" (página 15), "método D" (página 17), "variante E" (página 19) así como en las figuras 1 hasta 6. Las citadas partes de la exposición de la patente WO 2006/027387 A1 se incluyen por tanto explícitamente en el contenido revelado en el presente documento.

En caso de emplear calandrias de varios rodillos para efectuar el recubrimiento se pueden alcanzar velocidades de hasta 300 m/min.

En la fig. 1 del presente documento se representa como ejemplo un proceso continuo de mezcla y recubrimiento. Los polímeros se introducen en el primer punto de entrada (1.1) al mezclador (1.3), en este caso por ejemplo una extrusora. Los polímeros se introducen ya en estado fundido o se calientan en el mezclador hasta que se funden. Los compuestos epoxidados se introducen ventajosamente en el primer punto de entrada del mezclador junto con el polímero.

Poco antes de aplicar el recubrimiento se introducen los acelerantes en un segundo punto de entrada (1.2). Como consecuencia los acelerantes se incorporan a los polímeros que llevan las sustancias epoxidadas poco antes del recubrimiento y el tiempo de reacción en el producto fundido es escaso.

5 La reacción también se puede llevar a cabo de manera discontinua. Los polímeros, el reticulante y el acelerante se pueden introducir de manera temporalmente desfasada en mezcladores adecuados, como por ejemplo reactores, y no en puntos distanciados como se representa en la figura 1.

10 Inmediatamente después del recubrimiento – aplicado preferiblemente con máquina de rodillos – el polímero solo ha empezado a reticularse, pero aún no está reticulado en grado suficiente. La reacción de reticulación se desarrolla preferiblemente de manera preponderante sobre el soporte.

15 La reticulación aumenta la cohesión del polímero y por tanto también la resistencia al cizallamiento. Los enlaces son muy estables, lo cual permite elaborar productos muy resistentes al envejecimiento y al calor como cintas adhesivas, materiales soporte viscoelásticos o piezas moldeadas.

20 El grado de reticulación puede influir en las propiedades físicas del producto final, sobre todo en su viscosidad, fuerza de adhesión y pegajosidad inicial, lo cual permite optimizar el producto final eligiendo adecuadamente las condiciones de reacción. Hay diversos factores que determinan la ventana de procesamiento de este método. Los factores más importantes son las cantidades (concentraciones y proporciones recíprocas), la naturaleza química de los reticulantes y de los acelerantes, la temperatura de proceso y de recubrimiento, el tiempo de permanencia en el mezclador (sobre todo en la extrusora) y en la máquina de aplicación, el contenido de grupos funcionales, sobre todo de grupos ácidos y/o grupos hidroxilo en el producto polimerizado, así como el peso molecular medio del poliácido.

25 En el método de reticulación de poliácidos, el sistema reticulante-acelerante de la presente invención tiene la ventaja de que permite ofrecer un proceso estable para reticularlos con excelentes posibilidades de regulación del tipo de reticulación, al desacoplar en gran medida el grado de reticulación de la reactividad (cinética de la reacción), sobre todo de la cinética de reacción a bajas temperaturas. La cantidad de reticulante añadida (cantidad de epoxi) influye mucho en el grado de reticulación del producto y la naturaleza química y la concentración del acelerante regulan ampliamente la reactividad.

30 Sorprendentemente pudo comprobarse que el grado de reticulación se podía preelegir mediante la cantidad añadida de sustancias epoxidadas y con gran independencia de parámetros de proceso que suelen elegirse adicionalmente, como la temperatura y la cantidad de acelerante incorporado.

35 La influencia de la concentración de grupos epoxi en el grado de reticulación a igual cantidad de acelerante y a la misma temperatura está representada esquemáticamente en la fig. 2. Ahí la concentración de reticulante aumenta desde la concentración A (curva superior, baja concentración), pasando por las concentraciones B (segunda concentración más baja) y C (segunda concentración más alta), hasta la concentración D (curva inferior, máxima concentración). Como puede apreciarse, el valor final del grado de reticulación – representado aquí por los valores descendentes del recorrido de microcizallamiento – aumenta con el incremento de la concentración de epóxido, mientras que la cinética de la reacción permanece casi invariable.

40 También se comprobó que la cantidad añadida de acelerante tiene influencia directa en la velocidad de reticulación, es decir, en el tiempo que tarda en alcanzarse el grado de reticulación final, aunque sin influir absolutamente en él. La reactividad de la reacción de reticulación se puede graduar de modo que la reticulación llegue al grado deseado al cabo de unas pocas semanas, incluso durante el almacenamiento del producto terminado en las condiciones ahí reinantes (temperatura ambiente), sobre todo sin tener que aportar energía térmica (de manera activa) o someter el producto a un tratamiento posterior.

45 En la fig. 3 está representada esquemáticamente la dependencia del grado de reticulación de la concentración de acelerante a igual temperatura (en este caso a la temperatura ambiente) y con una cantidad constante de epóxido. Ahí la concentración de acelerante aumenta desde la concentración 1 (curva superior, baja concentración), pasando por las concentraciones 2 (segunda concentración más baja) y 3 (segunda concentración más alta), hasta la concentración 4 (curva inferior, máxima concentración). Aquí se pone de manifiesto que el valor final del grado de reticulación permanece casi constante (este valor todavía no ha sido alcanzado con la reacción más lenta), pero se alcanza con mayor rapidez a concentraciones altas de acelerante que a concentraciones bajas de acelerante.

50 Además de hacerlo mediante dichos parámetros, si se desea, también cabe la posibilidad de influir en la reactividad de la reacción de reticulación variando la temperatura, sobre todo en los casos en que la ventaja de la “reticulación intrínseca” durante el almacenamiento en las condiciones habituales no juegue ningún papel. A concentración constante de reticulante el aumento de la temperatura del proceso reduce la viscosidad, lo cual facilita la extensión del recubrimiento pero disminuye el tiempo de aplicación.

55 El tiempo de aplicación se puede incrementar disminuyendo la concentración de acelerante, el peso molecular, la concentración de grupos funcionales y el contenido de ácido en el producto polimerizado, utilizando reticulantes

(epóxidos) o sistemas reticulante-acelerante menos reactivos y rebajando la temperatura del proceso. La cohesión de la masa se puede mejorar por distintas vías. Se puede aumentar la concentración de acelerante, lo cual reduce el tiempo de aplicación. También se puede incrementar el peso molecular del poliacrilato, manteniendo constante la concentración de acelerante, lo cual es probablemente más eficiente. En cualquier caso según la presente invención es ventajoso aumentar la concentración de reticulante (sustancias epoxidadas). Los parámetros arriba citados deben ajustarse de manera adecuada en función del conjunto de propiedades deseadas de la masa o del producto.

Otro objeto de la presente invención es el uso de un sistema reticulante-acelerante según la presente invención para preparar poliacrilatos reticulados térmicamente.

Los poliacrilatos reticulados térmicamente según la presente invención se pueden utilizar para una gran variedad de aplicaciones. A continuación se describen como ejemplo algunos sectores de aplicación especialmente ventajosos.

Un poliacrilato reticulado con el sistema reticulante-acelerante de la presente invención se usa especialmente como masa autoadhesiva, sobre todo para una cinta adhesiva en la cual la masa autoadhesiva de acrilato está aplicada en forma de film sobre una o ambas caras de una lámina soporte. En concreto estos poliacrilatos son muy apropiados cuando se requiere un alto gramaje aplicado en una sola capa, ya que con este método de recubrimiento se puede conseguir prácticamente cualquier gramaje elevado, preferiblemente superior a 100 g/m^2 , con especial preferencia superior a 200 g/m^2 , y al mismo tiempo, sobre todo, con una reticulación homogénea a través de la capa. Como usos apropiados cabe mencionar por ejemplo las cintas adhesivas técnicas, sobre todo para la construcción, p.ej. como cintas aislantes, cintas de protección anticorrosiva, cintas adhesivas de aluminio, cintas adhesivas laminares con refuerzo de tejido (cintas americanas), cintas adhesivas especiales para la construcción, p.ej. barreras de vapor, cintas adhesivas de montaje, cintas de embalaje de cables, láminas y/o etiquetas de papel autoadhesivas.

El poliacrilato reticulado según la presente invención también se puede ofrecer como masa autoadhesiva para una cinta adhesiva sin soporte, conocida como cinta adhesiva de transferencia. En este caso también existe la ventaja especial de poder aplicar prácticamente cualquier gramaje elevado y conseguir al mismo tiempo una reticulación homogénea a través de la capa. Los gramajes preferidos son de más de 10 g/m^2 hasta 5000 g/m^2 , con especial preferencia de 100 g/m^2 hasta 3000 g/m^2 .

El poliacrilato reticulado según la presente invención también puede ser una masa adhesiva de termosellado en cintas adhesivas de transferencia o en cintas adhesivas de una o doble cara. En este caso el soporte de las cintas autoadhesivas también puede ser un poliacrilato viscoelástico preparado según la presente invención.

Una forma de ejecución ventajosa de las cintas adhesivas elaboradas con el uso de un poliacrilato reticulado según la presente invención puede ser como cinta adhesiva arrancable, sobre todo de manera que al tirar de ella siguiendo prácticamente el plano de la unión se pueda desprender sin dejar restos.

El sistema reticulante-acelerante de la presente invención o la composición reticulable según la misma también es muy apropiada para elaborar piezas de moldeo tridimensionales adherentes o no adherentes. Una ventaja especial de este método es que no existe limitación del espesor de capa para el poliacrilato que se debe moldear y reticular, al contrario que con los métodos de curado por UV y EBC. Por consiguiente, según la máquina de aplicación o conformación elegida se pueden elaborar estructuras de cualquier forma, que luego pueden reticular a posteriori en condiciones suaves hasta alcanzar la solidez deseada.

Este sistema o esta composición también sirven en particular para obtener capas especialmente gruesas, sobre todo de recubrimientos acrílicos autoadhesivos o viscoelásticos con un espesor superior a $80 \mu\text{m}$. Estas capas resultan difíciles de preparar con tecnología de disolventes, ya que, por ejemplo, se forman burbujas y las velocidades de aplicación son muy bajas. Por otra parte la laminación de capas delgadas superpuestas es costosa y encierra puntos débiles.

Las capas autoadhesivas gruesas pueden ser, por ejemplo, de acrilato puro sin cargas o mezclado con resinas o cargas orgánicas o inorgánicas. También se pueden elaborar según los procesos conocidos capas espumadas de celda abierta o cerrada, así como espumas sintéticas, empleando el sistema reticulante-acelerante de la presente invención o la composición térmicamente reticulable según la misma. La espumación se puede llevar a cabo con gases comprimidos como nitrógeno o CO_2 o con agentes expansores como hidrazina o microesferas expandibles. En el caso de emplear microesferas expandibles la masa o la capa conformada se activa ventajosamente de forma adecuada por aporte de calor. La espumación puede tener lugar en la extrusora o después del recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada mediante rodillos adecuados o láminas de separación. Para elaborar capas semejantes a las espumadas también se pueden agregar esferas huecas de vidrio o microesferas poliméricas ya expandidas al poliacrilato autoadhesivo reticulado térmicamente.

Con el uso de sistemas o composiciones de la presente invención también se pueden preparar especialmente capas gruesas que sirvan de soporte para cintas adhesivas recubiertas de masa autoadhesiva por ambas caras. A este respecto se prefieren especialmente las capas cargadas y espumadas utilizables como soportes de cintas adhesivas espumosas. Para estas capas también resulta útil agregar al poliacrilato esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas o microesferas expandibles antes de la adición del sistema reticulante-acelerante o del reticulante o del

acelerante. Sobre una capa viscoelástica espumada de este tipo se puede laminar, al menos por una cara, una capa de masa autoadhesiva. Preferiblemente se lamina por ambas caras una capa de poliacrilato sometida previamente a un tratamiento de corona. Como alternativa se pueden laminar capas adhesivas pretratadas de otro modo - es decir capas autoadhesivas y/o térmicamente activables basadas en polímeros distintos del poliacrilato - sobre la capa viscoelástica. Como polímeros básicos son adecuadas las masas adhesivas basadas en caucho natural, cauchos sintéticos, copolímeros en bloque de acrilato, copolímeros en bloque de estireno, EVA, determinadas poliolefinas, poliuretanos especiales, poliviniléter y siliconas. Sin embargo se prefieren las masas que no tienen ningún contenido notable de componentes capaces de migrar y que son tan compatibles con el poliacrilato que pueden difundirse en cantidad importante dentro de la capa de acrilato y variar sus propiedades.

En vez de laminar una capa autoadhesiva por ambas caras también se puede usar, al menos por una cara, una capa de adhesivo termofusible o térmicamente activable. Este tipo de cintas adhesivas asimétricas permite pegar substratos críticos con una adhesión muy resistente, por ejemplo para fijar perfiles de caucho EPDM en vehículos.

Una ventaja especial de los poliacrilatos reticulados según la presente invención es que estas capas, utilizadas como soporte viscoelástico, como masa autoadhesiva o como masa de termosellado, no presentan a igual calidad de superficie ningún perfil de reticulación a través de la capa (o de las respectivas piezas de moldeo elaboradas con los poliacrilatos), al contrario que las capas reticuladas por UV y EBC. De este modo se puede controlar y regular de forma ideal el equilibrio entre las características adhesivas y cohesivas en toda la capa. En cambio en las capas reticuladas por métodos radioquímicos hay generalmente una cara o una parte sobre o subreticulada.

Ejemplos

Métodos de medición (general):

Valor K (según FIKENTSCHER) (método de medición A1):

El valor K es una medida del tamaño molecular medio de los materiales macromoleculares. Para la medición se preparan soluciones de polímero al uno por ciento (1g/100 ml) en tolueno y se miden sus viscosidades cinemáticas con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de normalizarla a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual se puede calcular el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 1967, 8, 381 y sigtes.).

Cromatografía sobre gel GPC (método de medición A2):

En este documento los datos del peso molecular ponderal promedio M_w y de la polidispersión PD se refieren a la determinación por cromatografía sobre gel. La determinación se realiza con 100 μ l de una muestra transparente filtrada (concentración de la muestra 4 g/l). Como eluyente se usa tetrahidrofurano con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición tiene lugar a 25°C. Como columna previa se emplea una del tipo PSS-SDV, 5 μ m, 10^3 Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usan las columnas del tipo PSS-SDV, 5 μ m, 10^3 Å, así como 10^5 Å y 10^6 Å, de DI 8,0 mm x 300 mm respectivamente (columnas de la firma Polymer Standards Service; detección mediante un refractómetro diferencial Shodex R171). El caudal es de 1,0 ml por minuto. La calibración se efectúa contra patrones de PMMA (calibración con poli(metacrilato de metilo)).

Contenido de sólidos (método de medición A3):

El contenido de sólidos es una medida de la proporción de componentes no volátiles en una solución polimérica. Se determina por gravimetría pesando la solución, evaporando luego los componentes volátiles durante 2 horas en la estufa a 120°C y volviendo a pesar el residuo.

Métodos de medición (masas autoadhesivas):

Prueba de fuerza de adhesión a 180° (método de medición H1):

Una tira de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva acrílica extendida en forma de capa sobre poliéster se aplicó sobre unas placas de acero lavadas previamente dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira autoadhesiva se apretó dos veces sobre el substrato con una presión correspondiente a un peso de 2 kg. Luego la cinta adhesiva se arrancó enseguida del substrato a una velocidad de 300 mm/min y bajo un ángulo de 180°. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Los resultados de la medición están expresados en N/cm y son la media de tres mediciones. De manera análoga se determinó la fuerza de adhesión sobre polietileno (PE).

Tiempo de resistencia al cizallamiento (método de medición H2):

Una tira de 13 mm de ancho y más de 20 mm (por ejemplo 30 mm) de longitud de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie lisa de acero lavada tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de unión fue de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura) y la cinta adhesiva sobresalía por el borde de la placa de ensayo (por ejemplo

- 10 mm para la longitud de 30 mm arriba indicada). A continuación la cinta adhesiva se apretó cuatro veces sobre el soporte de acero con una presión correspondiente a un peso de 2 kg. Esta probeta se colgó verticalmente con el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva dirigido hacia abajo. A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg en el extremo sobresaliente de la cinta adhesiva. La medición se realiza en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa) y a 70°C en una estufa.
- 5 Los tiempos de resistencia al cizallamiento resultantes (duración hasta el desprendimiento total de la cinta adhesiva del sustrato; interrupción de la medición a los 10.000 min) se indican en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.
- 10 Prueba de microcizallamiento (método de medición H3):
- Este ensayo sirve como prueba rápida de la resistencia al cizallamiento de las cintas adhesivas sometidas a una carga térmica.
- 15 *Preparación de las probetas para el ensayo de microcizallamiento:*
- Una cinta adhesiva (de aprox. 50 mm de longitud, 10 mm de anchura) recortada de la respectiva probeta se pega sobre una placa de ensayo de acero lavada con acetona, de manera que la placa de acero sobresalga a la derecha y a la izquierda de la cinta adhesiva y ésta 2 mm por el borde de la placa de ensayo. La superficie de unión de la probeta es de 13 mm x 10 mm = altura x anchura. A continuación la zona de unión se aprieta seis veces con un rodillo de acero de 2 kg a una velocidad de 10 m/min. La cinta adhesiva se refuerza con una tira adhesiva estable alineada que sirve de apoyo para el sensor de medición del recorrido. La probeta se cuelga verticalmente mediante la placa de ensayo.
- 20
- 25 *Prueba de microcizallamiento:*
- La probeta se carga en el extremo inferior con un peso de 100 g. La temperatura de ensayo es de 40°C y la duración de 30 minutos (15 minutos de carga y 15 minutos de descarga). El resultado del recorrido de cizallamiento tras el tiempo de ensayo prefijado a temperatura constante se indica en µm como valor máximo ["máx.", recorrido máximo de cizallamiento con 15 minutos de carga], como valor mínimo ["min.", recorrido de cizallamiento ("desplazamiento residual") durante 15 minutos después de la descarga; al quitar la carga se produce un movimiento de retroceso por relajación]. También se indica el porcentaje de parte elástica ["elást." = (máx. - min.) x 100 / máx.].
- 30
- 35 *Métodos de medición (formatos de tres capas):*
- Fuerza de adhesión sobre acero a 90° - cara abierta y tapada (método de medición V1):
- La fuerza de adhesión sobre acero se determina en un clima de ensayo con 23°C ± 1°C de temperatura y 50% ± 5% de humedad relativa. Las muestras se recortaron a 20 mm de anchura y se pegaron sobre una placa de acero que se limpia y acondiciona antes de la medición. Para ello la placa se friega primero con acetona y después se deja 5 minutos al aire a fin de que se evapore el disolvente. La cara del compuesto estratificado de tres capas opuesta al sustrato de ensayo se cubrió luego con una hoja de aluminio de 50 µm, a fin de evitar que la muestra se dilatara durante la medición. Después la muestra de ensayo se pegó sobre el sustrato de acero y se apretó con un rodillo. Para ello la cinta se repasó cinco veces con un rodillo de 2 kg a una velocidad de 10 m/min hacia delante y hacia atrás. Inmediatamente después de pasar el rodillo la placa de acero se puso en un soporte especial que permite tirar de la muestra verticalmente hacia arriba con un ángulo de 90°. La fuerza de adhesión se midió con una máquina de ensayos de tracción Zwick. Cuando se aplica la cara cubierta sobre la placa de acero, la cara abierta del compuesto estratificado de tres capas se lamina primero sobre la hoja de aluminio de 50 µm, se retira el material separador y se pega sobre la placa de acero, se repasa análogamente con el rodillo y se mide.
- 40
- 45
- 50 Los resultados de la medición de ambas caras, abierta y tapada, se expresan en N/cm y son el promedio de tres mediciones.
- Resistencia al cizallamiento - cara abierta y tapada (método de medición V2):
- 55 La muestra se preparó en un clima de ensayo con 23°C ± 1°C de temperatura y 50% ± 5% de humedad relativa. La probeta se recortó a 13 mm y se pegó sobre una placa de acero. El área de unión es de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). La placa de acero se limpió y acondicionó antes de la medición. Para ello la placa se friega primero con acetona y después se deja 5 minutos al aire a fin de que se evapore el disolvente. Una vez pegada la probeta su cara abierta se reforzó con una hoja de aluminio de 50 µm y se repasó dos veces hacia delante y hacia atrás con un rodillo de 2 kg. A continuación se fijó un lazo de correa en el extremo sobresaliente del compuesto estratificado de tres capas. El conjunto se colgó luego en un aparato adecuado y se cargó con un peso de 10 N. El aparato está dispuesto de forma que el peso cargue la probeta en un ángulo de 179° ± 1°. Así se asegura que el compuesto de tres capas no se despegue del borde de la placa. La resistencia al cizallamiento resultante - el tiempo que tarda en caer la muestra después de colgarla - se indica en minutos y corresponde al valor medio de tres mediciones. Para medir la cara cubierta, primero se refuerza la cara abierta con la hoja de aluminio de 50 µm, se retira el material
- 60
- 65

separador y se pega sobre la placa de acero de manera análoga a la descripción. La medición se realiza en clima normalizado (23°C, 55% de humedad relativa).

Productos químicos empleados disponibles en el comercio

5

Nombre químico	Nombre comercial	Fabricante	Nº CAS
2,2'-Azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
2,2'-Azobis(isobutironitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
Bis-(4- <i>terc</i> -butilciclohexil)peroxidicarbonato	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
Resina adhesiva terpeno-fenólica (punto de reblandecimiento 105°C, índice de hidroxilo 30-60)	Dertophene® T105	DRT, Francia	73597-48-5
Pentaeritritatetraglicidiléter	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
3,4-Epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato	Uvacure® 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
Dimetilpropanfosfonato	Levagard® DMPP	Lanxess	18755-43-6
<i>N,N,N,N</i> -Pentametildietilentriamina	Jeffcat® ZR-40	Huntsman	3030-47-5
<i>N</i> '-(3-(Dimetilamino)propil)- <i>N,N</i> -dimetil-1,3-propandiamina	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
Dietilentriamina	Epikure® 3223	Hexion Spec. Chemicals	111-40-0
<i>N,N,N,N</i> -tetrametilmetandiamina		Sigma-Aldrich	51-80-9
Microesferas termoplásticas (tamaño de partícula 10 - 17 µm; densidad máx. 0,017 g/cm ³ ; temp. de expansión 127 - 139°C [inicio]; 164 - 184°C [exp. máx.])	Expancel® 092DU 40	Akzo Nobel	
Todos los datos de especificación a 20°C; Epikure® también es comercializado con las marcas Epi-Cure® y Bakelite® EPH			

Ejemplos de adhesivos sensibles a la presión

Preparación de los polímeros de partida para los ejemplos B1 hasta B4

10

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros analizados se preparan en disolución mediante una polimerización convencional por radicales libres.

Polímero base P1

15

Un reactor convencional para polimerizaciones radicalarias se llenó con 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de *n*-butilo, 3 kg de ácido acrílico y 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Después de introducir gas nitrógeno durante 45 minutos en agitación se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se llevó a cabo constantemente a esta temperatura exterior. Al cabo de 1 h se volvieron a añadir 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y a las 4 h se diluyó con 23 kg de mezcla acetona/isopropanol (96:4).

20

A las 5 y 7 h se reinició respectivamente con 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato. Después de 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta la temperatura ambiente. El poliácrlato tiene un rendimiento del 99,6%, un valor K de 75,1, un peso molecular medio $M_w = 1.480.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 16,1.

25

Polímero base P2 (soporte viscoelástico)

De modo análogo al ejemplo P1 se polimerizaron 68 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 25 kg de acrilato de metilo y 7 kg de ácido acrílico en 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Se inició dos veces con 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) respectivamente, dos veces con 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato respectivamente y se diluyó con 20 kg de mezcla acetona/isopropanol (96:4). Después de 22 h de tiempo de reacción la polimerización se interrumpió y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

30

El poliácrlato tiene un rendimiento del 99,7%, un valor K de 51,3, un peso molecular medio $M_w = 676.000$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 9,5.

35

Polímero base P3 (masa autoadhesiva para estratificados de tres capas con soporte viscoelástico)

De modo análogo al ejemplo P1 se polimerizaron 24,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 12,0 kg de acrilato de *n*-butilo y 4,0 kg de ácido acrílico en 26,7 kg de acetona/bencina 60/90 (1:1). Después de introducir gas nitrógeno durante 45 minutos en agitación se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 30 g de AIBN. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se llevó a cabo constantemente a esta temperatura exterior. Al cabo de 1 h de tiempo

40

de reacción se volvieron a añadir 30 g de AIBN. Después de 4 y 8 h se diluyó respectivamente con 10,0 kg de la mezcla acetona/bencina 60/90 (1:1). Para reducir los iniciadores restantes se agregaron respectivamente después de 8 y 10 h 90 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato. La reacción se interrumpió al cabo de 24 h de tiempo de reacción y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

- 5 El poliácrlato tiene un rendimiento del 99,7%, un valor K de 46,9, un peso molecular medio $M_w = 1.500.900$ g/mol y una polidispersión PD (M_w/M_n) = 17,0.

Proceso 1: concentración / preparación de los adhesivos termofusibles:

- 10 Los polímeros acrílicos (los polímeros base P1 y P2) se liberan ampliamente de disolvente (contenido residual de disolventes $\leq 0,3\%$ en peso; véase cada ejemplo) mediante una extrusora monohusillo (extrusora concentradora de Berstorff GmbH, Alemania). Aquí se describen como ejemplo los parámetros de concentración del polímero base P1. El número de revoluciones del husillo fue de 150 rpm, la intensidad del motor 15 A, se alcanzó un rendimiento de 58,0 kg de fluido/h. Para concentrar se hizo vacío en tres domos distintos. Los vacíos parciales fueron de 20 mbar y 15 300 mbar respectivamente. La temperatura de salida del hotmelt concentrado es de aprox. 115°C. El contenido de sólidos tras esta etapa de concentración fue del 99,8%.

Proceso 2: preparación de los adhesivos termofusibles modificados y de los soportes viscoelásticos:

- 20 Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados según el proceso 1 arriba descrito se pasaron directamente a una extrusora de doble husillo WELDING (WELDING Engineers, Orlando, USA; modelo 30 MM DWD; diámetro de husillo 30 mm, longitud del husillo 1 = 1258 mm; longitud del husillo 2 = 1081 mm; 3 zonas) acoplada a continuación. Por medio de un sistema dosificador de sólidos la resina Dertophene® T105 se incorporó en la zona 1 y se mezcló de forma homogénea. A la masa de los ejemplos MT 1 no se le añadió ninguna resina mediante el sistema dosificador 25 de sólidos, sino las microesferas termoplásticas previamente mezcladas con Levagard® DMPP hasta formar una pasta. Aquí se describen como ejemplo los parámetros de mezclado de la resina con el polímero base P1. El número de revoluciones fue de 451 rpm, la intensidad del motor 42 A, se logró un rendimiento de 30,1 kg/h. La temperatura de las zonas 1 y 2 fue respectivamente de 105°C, la temperatura del producto fundido en la zona 1 fue de 117°C y la temperatura de la masa a la salida (zona 3) fue de 100°C.

- 30 Proceso 3: preparación de las cintas adhesivas según la presente invención, combinación con el sistema reticulante-acelerante para la reticulación térmica y aplicación del recubrimiento:

- 35 Los adhesivos termofusibles acrílicos preparados según los procesos 1 - 2 se fundieron en una extrusora de alimentación (extrusora monohusillo de transporte, de la firma TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y de ahí se pasaron como polímero fundido a una extrusora de doble husillo (de la firma LEISTRITZ, Alemania, modelo LSM 30/34). El aparato se calienta eléctricamente desde fuera y se enfría con aire mediante varias soplantes; está ideado para garantizar que la masa adhesiva tenga un tiempo de permanencia corto en la extrusora y a la vez una buena distribución del sistema reticulante-acelerante en la matriz polimérica. Para ello los ejes mezcladores de la extrusora 40 de doble husillo se alinearon de manera que se alternaran los elementos de mezcla y de transporte. Los respectivos reticulantes y acelerantes se incorporan con un equipo de dosificación adecuado, si es necesario en varios puntos (fig. 1: puntos de dosificación 1.1 y 1.2), y empleando medios dosificadores auxiliares en las zonas de transporte sin presión de la extrusora de doble husillo. A la salida de la masa adhesiva ya mezclada, es decir con el sistema reticulante-acelerante incorporado, de la extrusora de doble husillo (salida: boquilla redonda de 5 mm de diámetro) 45 se efectúa el recubrimiento, según la fig. 1 sobre un material soporte en forma de cinta. El tiempo transcurrido desde la dosificación del sistema reticulante-acelerante hasta la conformación o el recubrimiento se denomina tiempo de aplicación e indica el intervalo durante el cual la masa adhesiva mezclada con el sistema reticulante-acelerante o la capa soporte viscoelástica se puede recubrir dejando un buen aspecto óptico (exento de geles y de partículas). El recubrimiento tiene lugar a velocidades de cinta entre 1 m/min y 20 m/min, el rodillo aplicador de la calandria de dos 50 cilindros no se acciona.

En los siguientes ejemplos y en las tablas se describen con mayor detalle las formulaciones usadas, los parámetros del proceso de preparación y las propiedades obtenidas.

- 55 Proceso 4: preparación de los adhesivos termofusibles modificados y de los soportes viscoelásticos:

- El polímero base P3 se mezcló con 0,2% en peso de Uvacure® 1500 respecto a polímero, se diluyó con acetona hasta un 30% de contenido de sólidos y luego con esta solución se recubrió una lámina separadora siliconada (de poliéster de 50 μm) y una lámina de PET mordentada de 23 μm (velocidad de aplicación 2,5 m/min, canal de secado 60 15 m, temperaturas zona 1: 40°C, zona 2: 70°C, zona 3: 95°C, zona 4: 105°C). El gramaje aplicado fue de 50 g/m².

Ejemplos B1 hasta B4

- 65 El polímero base P1 se polimerizó según el método descrito, se concentró según el proceso 1 (99,8% de contenido de sólidos) y a continuación se mezcló con la resina Dertophene® T105 según el proceso 2. Estas masas acrílicas

termofusibles modificadas con resina se mezclaron luego en continuo según el proceso 3 con el sistema reticulante-acelerante constituido por un

- éter de pentaeritratetraglicidilo en este caso Polypox® R16 de la firma UPPC AG (epóxido) y el respectivo acelerante.

Descripción detallada: en la extrusora de doble husillo descrita en el proceso 3 se mezcló un flujo total de masa, constituido por 70 partes del polímero P1 y respectivamente 30 partes de resina Dertophene® T105, de 533,3 g/min (que corresponde a 373 gramos por minuto del polímero puro) con 0,70 g/min del reticulante epoxídico pentaeritratetraglicidiléter (correspondientes a 0,19% en peso sobre polímero) y una cantidad fija de acelerante. La cantidad de acelerante se eligió de manera que el número de grupos básicos activadores fuera constante (véase tabla 1). Debido al diferente número de funcionalidades por molécula también varía la concentración cuantitativa del acelerante con respecto al polímero.

El epóxido se dosificó con una bomba peristáltica en el punto 1.1 y la amina por separado, también con una bomba peristáltica, en el punto 1.2 (véase fig. 1). Para facilitar la dosificación y mejorar la calidad de la mezcla, el sistema reticulante empleado se diluyó con el dimetilpropilfosfonato Levagard® DMPP de la firma Lanxess (relación respecto al reticulante 0,5:1). Los parámetros de proceso están resumidos en la tabla 2.

El tiempo de elaboración de la mezcla terminada fue mayor de 7 min a una temperatura media de masa de 125°C a la salida de la extrusora de doble husillo LEISTRITZ. El recubrimiento se aplicó con una calandria de dos rodillos según la fig. 1, a una temperatura de 100°C en la superficie de cada uno de ellos y con un gramaje de 50 g/m² respectivamente, sobre una lámina de PET de 23 µm. De las cintas adhesivas preparadas de este modo se midió la fuerza de adhesión sobre acero a temperatura ambiente y el microrrecorrido de cizallamiento a 40°C en función del tiempo de almacenamiento (los ejemplos seleccionados están representados en la fig. 5). Los datos técnicos de adherencia de los ejemplos B1 hasta B4 están resumidos en la tabla 3. Estos ejemplos demuestran que pueden elaborarse cintas adhesivas de gran rendimiento que, entre otras cosas, se caracterizan por una buena adherencia sobre sustratos polares y apolares (acero y polietileno) y por unas buenas propiedades cohesivas, incluso bajo el efecto de la temperatura.

Tabla 1: concentraciones de acelerante

Ejemplo	Acelerante	Concentración [%]	Grupos amino/100 g de polímero [moles]
Ejemplo B1 (según la presente invención)	<i>N,N,N,N,N</i> -Pentametildietilentriamina	0,75	1,2
Ejemplo B2(según la presente invención)	<i>N'</i> -(3-(Dimetilamino)propil)- <i>N,N</i> -dimetil-1,3-propandiamina	0,7	1,2
Ejemplo comparativo B3	Dietilentriamina	0,41	1,2
Ejemplo comparativo B4	<i>N,N,N,N</i> -tetrametilmetandiamina	0,61	1,2

En condiciones normales (temperatura ambiente), con el empleo del sistema reticulante-acelerante de la presente invención la reacción de reticulación tiene lugar de forma completa mediante los grupos funcionales del poliacrilato, incluso sin aporte de calor. En general tras un tiempo de almacenamiento de 7 a 14 días la reacción de reticulación está suficientemente completada para disponer de una cinta adhesiva o de una capa soporte operativas. El estado final de la reticulación y por lo tanto la cohesión definitiva de la masa se alcanza tras un tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente entre 14 y 30 días, de forma ventajosa entre 14 y 21 días, según el sistema masa-reticulante escogido y, como es de esperar, antes, si la temperatura de almacenamiento es mayor.

La reticulación incrementa la cohesión de la masa adhesiva y por tanto también la resistencia al cizallamiento. Los grupos de enlace resultantes son muy estables, lo cual permite obtener unas cintas autoadhesivas muy resistentes al envejecimiento y al calor. Además se puede demostrar que la elección del acelerante no influye prácticamente en las propiedades técnicas de adherencia, pero si mucho en la cinética a temperatura ambiente (véase la figura 5 y la tabla 3). En el caso de los ejemplos comparativos B3 y B4 se ve que la reticulación todavía no está completada en el intervalo de tiempo arriba mencionado o que antes se produce una gelificación en el proceso, a no ser que se utilice el sistema reticulante-acelerante de la presente invención.

Ejemplos de soportes viscoelásticos y estratificados de tres capas

Proceso 5: preparación de estratificados de 3 capas mediante calandrias de 2 rodillos:

El polímero base P2 se liberó de los disolventes de modo análogo al proceso 1 y a continuación, dado el caso, se mezcló con cargas de modo análogo al proceso 2. Seguidamente el proceso se llevó a cabo del modo descrito en la fig. 4. La masa viscoelástica (3) recién mezclada con el sistema reticulante-acelerante y, si es necesario cargas, se conduce hacia la abertura entre cilindros por medio de la boquilla distribuidora (1). La conformación de la masa viscoelástica como un film viscoelástico tiene lugar entre los rodillos (W1) y (W2) de la calandria y entre dos masas autoadhesivas (6a, 6b) que a su vez están aplicadas y van conducidas sobre materiales soporte antiadherentes (5a, 5b). La conformación de la masa viscoelástica al espesor de capa graduado y el recubrimiento con las dos masas

autoadhesivas dirigidas tiene lugar simultáneamente. Para mejorar el anclaje de las masas autoadhesivas (6a, 6b) a la capa soporte viscoelástica conformada (4) dichas masas se someten a un tratamiento de corona en la estación (8) antes de pasar por la abertura entre cilindros (dispositivo de descarga corona de la firma VITAPHONE, Dinamarca 100 W·min/m²). Este tratamiento mejora la unión química a la capa soporte viscoelástica tras la elaboración del estratificado de tres capas.

La velocidad de cinta al pasar por la máquina de recubrimiento es de 30 m/min.

Al abandonar la abertura entre cilindros se separa si es preciso un soporte antiadherente (5a) y el producto final de tres capas (9) se enrolla con el segundo soporte antiadherente (5b) restante.

A continuación se presentan ejemplos concretos de elaboración de masas autoadhesivas y recubrimiento de las cintas adhesivas según la presente invención.

Ejemplos MT1 y MT2

El polímero P2 se concentró según el proceso 1 (contenido en sólidos 99,7%) y a continuación, según el proceso 3, se mezcló en la extrusora de doble husillo de modo continuo con MT1: el sistema reticulante-acelerante formado por pentaeritritatetraglicidiléter (Polypox® R 16; 0,14% en peso respecto al poliacrilato)

y

N'-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina (Jeffcat® Z-130; 0,14% en peso respecto al poliacrilato);

MT2: el sistema reticulante-acelerante formado por

pentaeritritatetraglicidiléter (Polypox® R 16; 0,14% en peso respecto al poliacrilato),

N'-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina (Jeffcat® Z-130; 0,14% en peso respecto al poliacrilato)

así como

Expancel® 051 DU 40 (microesferas huecas termoplásticas expandibles, 0,70% en peso respecto al poliacrilato).

El recubrimiento para elaborar el soporte viscoelástico VT1 y VT2 a partir del polímero base P2 entre las capas de masa P3 aplicadas previamente según el proceso 4 sobre láminas de poliéster siliconadas se efectuó en la máquina aplicadora de 2 rodillos a temperaturas de 100°C en los cilindros según el proceso 5. Los espesores de capa de los soportes viscoelásticos VT1 y VT2 fueron de 800 µm. La potencia de corona fue de 100 W·min/m². Tras 7 días de almacenamiento a temperatura ambiente se midieron los datos técnicos de adhesión, tanto de la cara abierta como de la cara protegida. Los datos de los ejemplos MT1 y MT2 están resumidos en la tabla 4.

Como se desprende de los datos de la tabla 4, las cintas adhesivas de montaje de doble cara tienen muy buenas propiedades técnicas de adherencia. Es especialmente positivo el perfil adherente bien equilibrado de cada cara. A igualdad de capa de masa adhesiva sobre ambas caras de la cinta, éstas muestran datos técnicos de adherencia prácticamente idénticos, lo cual es señal de una reticulación homogénea a través de la capa. Además estas cintas adhesivas de tres capas no se deslaminan. El anclaje entre capas es muy bueno gracias al tratamiento de corona de las capas autoadhesivas y a la postreticulación de la capa soporte adyacente.

Tabla 2: parámetros de proceso

Ejemplo	Polímero base		Mezclado según el proceso 2		Parámetros de proceso							
	Polímero	Valor K	Proporción de aditivos		Rendimiento total de masa en la EDH [kg/h]	Rpm de la EDH [1/min]	Consumo nominal de corriente de la EDH [A]	Presión a la salida de la EDH [bar]	Temp. de la masa tras la EDH [°C]	Rodillo aplicador RW	Rodillo extensor BW	Tiempo de aplicación [min]
B1-B4	P3	75,1	70 partes polímero P3 + 30 partes de resina DT 105		32,0	110	15	12	125	100	100	Mayor de 7

EDH = extrusora de doble husillo; DT 105 = Dertophene® T105

Tabla 3: resultados técnicos de adherencia

Ejemplo	Polímero base		Proceso de mezclado 2	Lámina soporte	Propiedades técnicas de adherencia tras 25 de almacenamiento de las muestras a temperatura ambiente				
	Polímero	Valor K			Gramaje [g/m ²]	Fuerza de adhesión s/ acero [N/cm]	Fuerza de adhesión s/ PE [N/cm]	Tiempo de resist. al cizallamiento 10 N 23°C [min]	Tiempo de resist. al cizallamiento 10 N 70°C [min]
B1	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 µm	50	3,8	1.118	95	563/64
B2	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 µm	50	4,2	1.437	105	491 / 60
B3 (comp.)	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 µm	50	No se puede medir, la formulación está gelificada			
B4 (comp.)	P3	75,1	68 partes de polímero P3+ 32 partes de resina DT 105	Lámina de PET de 23 µm	50	No se puede medir, la formulación no está reticulada			

Fuerza de adhesión sobre acero / PE = método de medición H1
 Tiempo de resistencia al cizallamiento = método de medición H2
 MRC = microrrecorrido de cizallamiento = método de medición H3
 DT 105 = Dertophene® T105
 Para el tipo de acelerante véase tabla 2

Tabla 4: estructura del producto y datos técnicos de adherencia de los estratificados de tres capas

Ejemplo	Producto de tres capas		Capa soporte [µm]	Fuerza de adhesión sobre acero [N/cm]		Tiempo de resistencia al cizallamiento 10 N 23°C [min]		Densidad [g/cm³]
	Autoadhesivo 1	Capa soporte viscoelástica		Autoadhesivo 2	Cara abierta	Cara protegida	Cara abierta	
MT1	50 g/m² P2	VT 1	800	24,2	23,7	> 10000	> 10000	1,08
MT2	50 g/m² P2	VT 2	800	35,2	34,6	7850	6970	0,78

Fuerza de adhesión sobre acero = método de medición V1
 Tiempo de resistencia al cizallamiento = método de medición V2

REIVINDICACIONES

1. Sistema reticulante-acelerante para la reticulación térmica de poliacrilatos provistos de grupos funcionales adecuados para reaccionar con grupos epoxi formando enlaces, el cual comprende al menos una sustancia que lleva al menos un grupo epoxi (reticulante) y al menos una sustancia elegida entre 3-(dimetilamino)-1-propilamina, *N,N*-dimetil-1,3-propandiamina, *N,N,N'*-trimetil-1,3-propandiamina, *N*-metil-1,3-diaminopropano, *N,N*,2,2-tetrametil-1,3-propandiamina, *N,N*,2-trimetil-1,3-propandiamina, (3-amino-2-metilpropil)dimetilamina, (1-etil-3-piperidinil)-metanamina, pentametildietilentriamina, *N,N,N',N'',N'''*-pentametildipropilentriamina, *N,N*-bis(3-dimetilaminopropil)-*N*-isopropanolamina, *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N,N*-diisopropanolamina, *N'*-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina, *N,N,N*-trimetilaminoetiletanolamina (acelerante).
2. Sistema reticulante-acelerante según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende al menos una sustancia elegida entre pentametildietilentriamina y *N'*-(3-(dimetilamino)propil)-*N,N*-dimetil-1,3-propandiamina.
3. Composición térmicamente reticulable que lleva al menos un poliacrilato con grupos funcionales adecuados para reaccionar con grupos epoxi formando enlaces y un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones anteriores.
4. Composición térmicamente reticulable según la reivindicación 3, caracterizada porque la relación de número total de grupos epoxi del reticulante a número de grupos funcionales del poliacrilato adecuados para reaccionar con los grupos epoxi formando enlaces está comprendido en el intervalo de 0,01 : 1 hasta 1 : 1.
5. Composición térmicamente reticulable según al menos una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizada porque la cantidad total de reticulante es del 0,1 – 5% en peso y la cantidad total de acelerante del 0,05 - 5% en peso referida, respectivamente al poliacrilato puro por reticular.
6. Poliacrilato reticulado, obtenido por reticulación térmica de una composición térmicamente reticulable según al menos una de las reivindicaciones 3 a 5.
7. Método para la reticulación térmica de poliacrilatos dotados de grupos funcionales adecuados para reaccionar con grupos epoxi formando enlaces, el cual comprende el uso de un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2.
8. Uso de un sistema reticulante-acelerante según al menos una de las reivindicaciones 1 y 2 para preparar poliacrilatos térmicamente reticulados.
9. Uso de un poliacrilato reticulado según la reivindicación 6 como masa autoadhesiva.

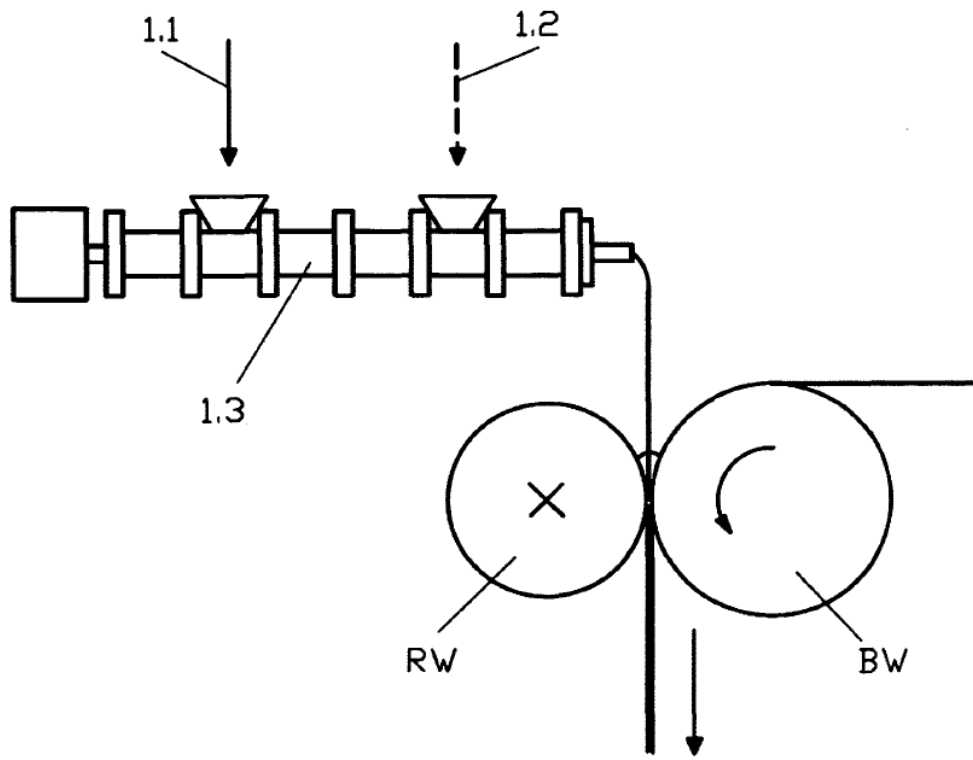


Fig. 1

E Influencia de la concentración de epóxido

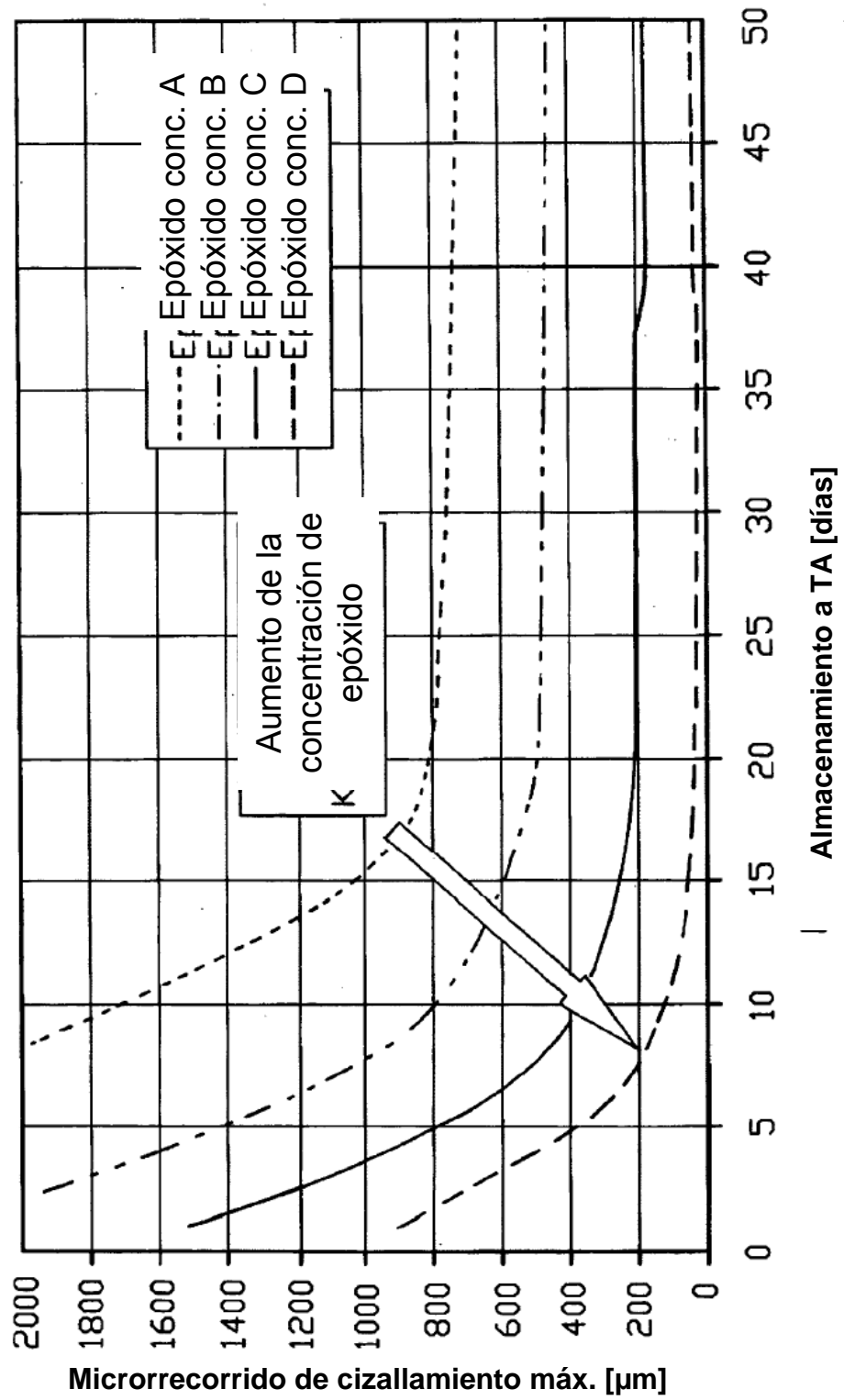


Fig. 2

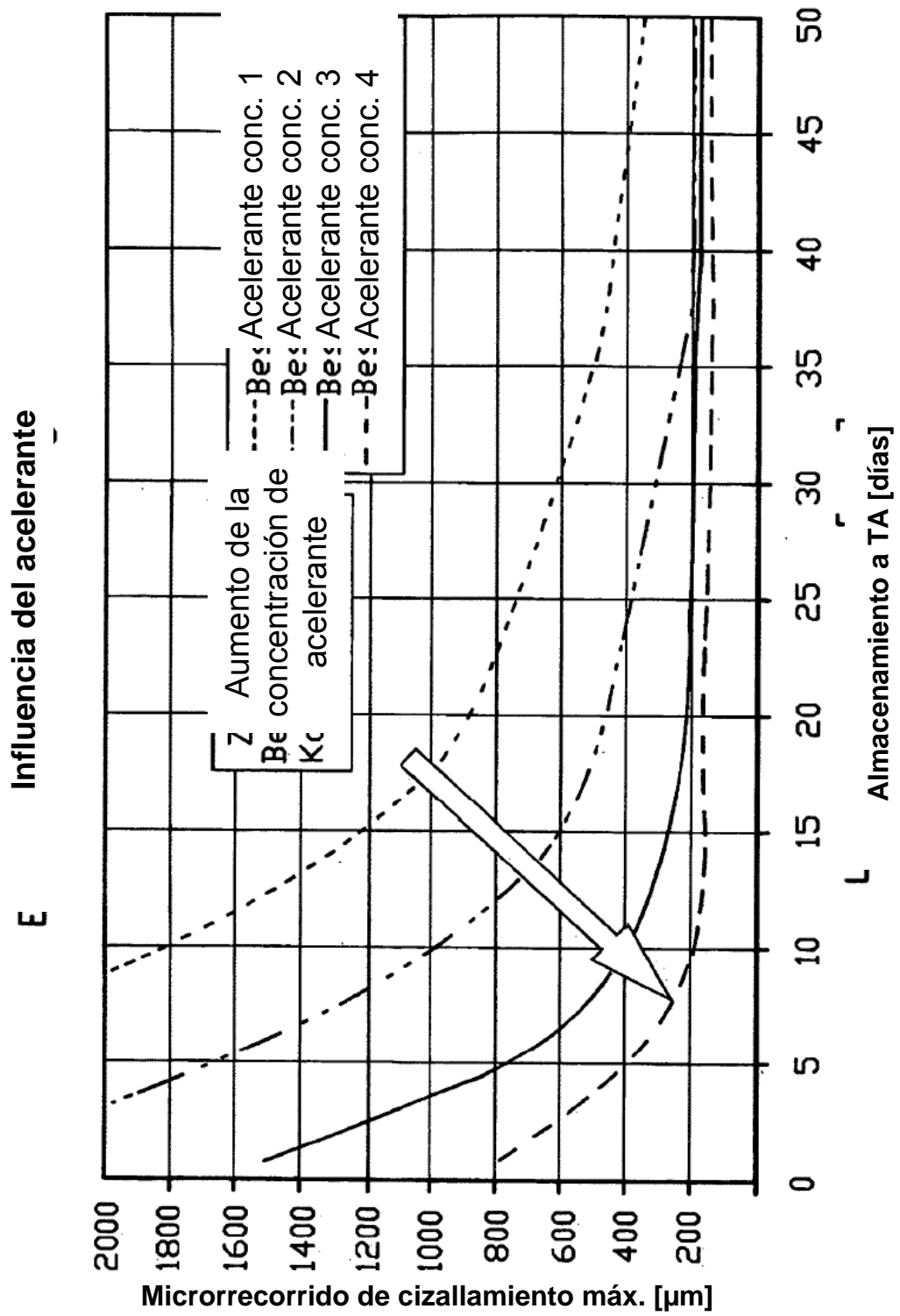


Fig. 3

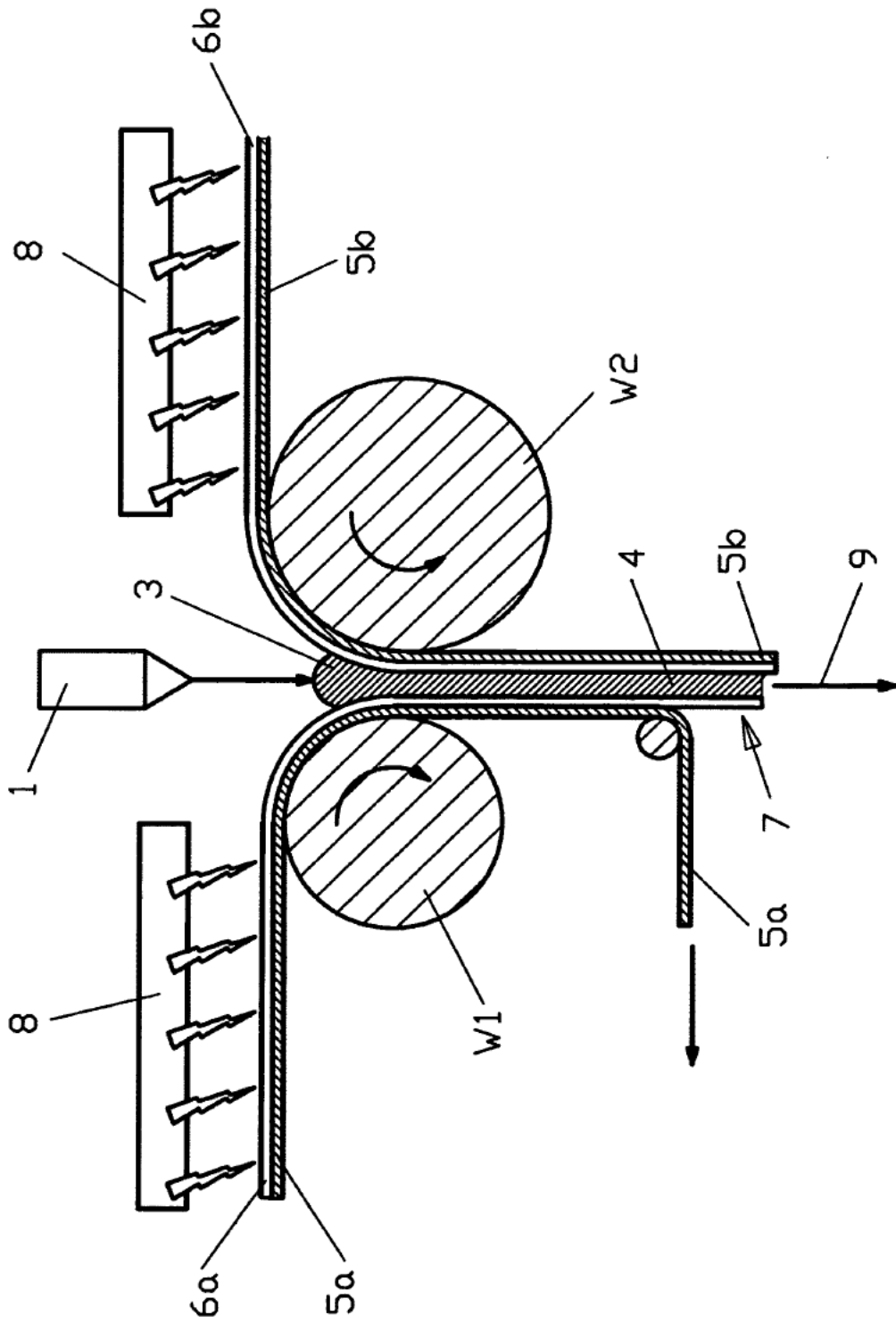


Fig. 4

Cinética a temperatura ambiente de distintos acelerantes a igual concentración de epóxido e igual número de grupos básicos

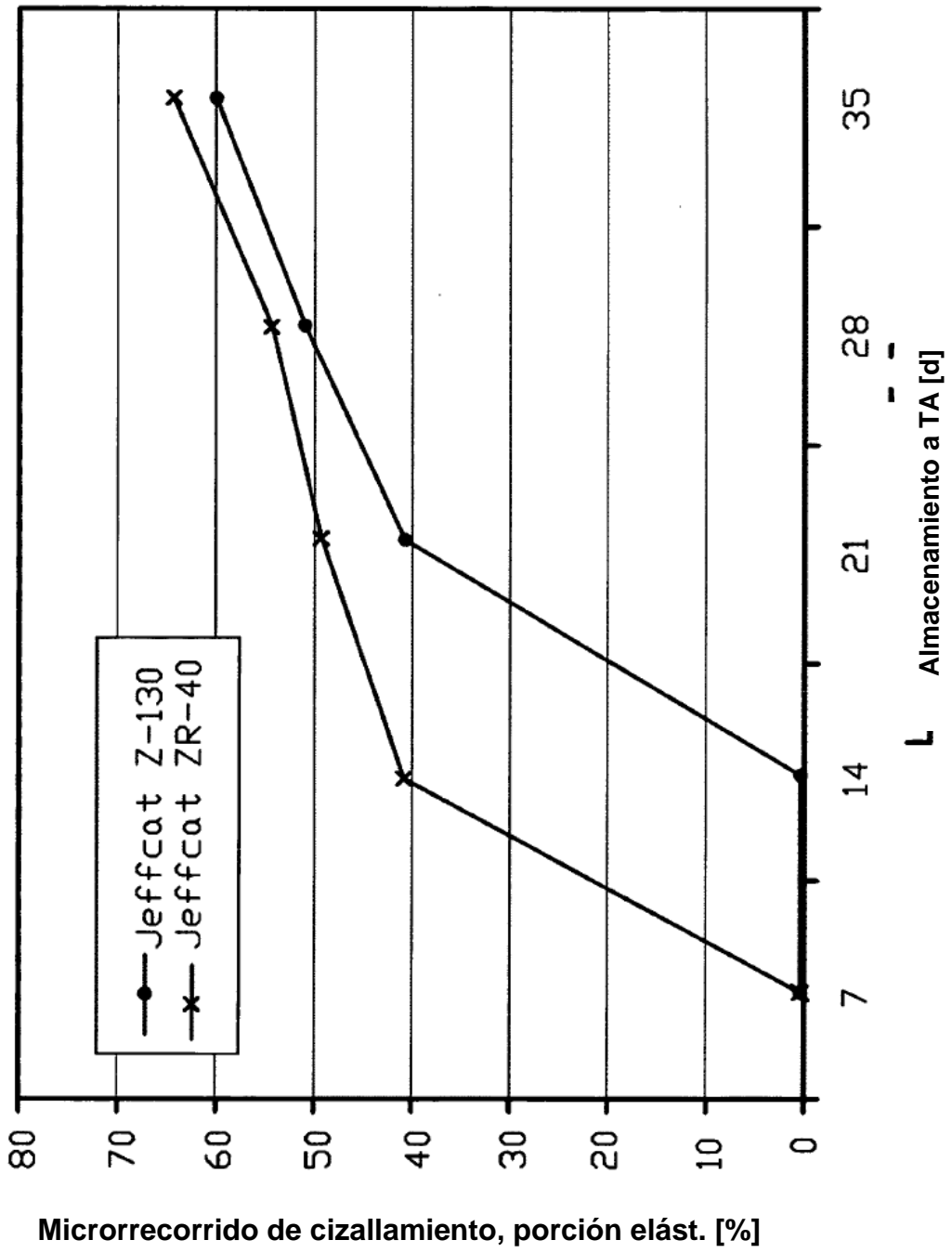


Fig. 5