MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

ESPAÑA

(19) ES (11) (21) NUMERO 478208 (10) A1

(22) FECHA DE PRESENTACION 1-Marzo-1.979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

478,208

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
883.118	3-3-78	E.U.A.

FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09J 3/14; C08L 23/20	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA"

(71) SOLICITANTE (S)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 4251 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

(72) INVENTOR (ES)

David Romme Hansen y David John ST. Clair

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.095)

MCS.

Los copolímeros de bloque elastómeros termoplásticos han sido propuestos en el pasado para producir composiciones adhesivas; por ejemplo, la patente de los EE.UU. 3.239.478 expone combinaciones de estos copolímeros de bloque con resinas que dan pegajosidad y aceites extensores parafínicos. Las limitaciones de estas composiciones adhesivas son sus relativamente bajas temperaturas de servicio y su deficiente resistencia a los disolventes, y para cierto número de aplicaciones sería ventajoso disponer de temperaturas de servicio mayores y de resistencia a los disolventes mejores. Por ejemplo, estos adhesivos serían útiles en talleres de pintura si las cintas de enmascaramiento producidas tuviesen buena resistencia a los disolventes y una temperatura de servicio de 105-120ºC. También serían útiles como adhesivos de estratificación en bolsas para alimentos, si pudiesen resistir las temperaturas del agua hirviendo, y como adhesivos para estratificación en muebles si pudiesen soportar cargas moderadas a 120ºC.

Un medio para mejorar la temperatura de servicio de las composiciones adhesivas de copolímero de bloque es curar químicamente el adhesivo con una resina de fenol-formaldehido, y calentar, como se expone en la patente de los EE.UU. 3.625.752. Sin embargo, este método es indeseable porque calentar el adhesivo es un procedimiento muy intenso enérgeticamente. Además, este procedimiento no se puede usar para curar cintas sensibles a la presión, porque la película de soporte de plástico fundiría a la temperatura requerida para el curado. Un procedimiento más eficaz enérgicamente es el curado por radiación expuesto en la patente de los EE.UU. 2.956.904. Las composiciones expuestas en

POOR QUALITY

ella, sin embargo, no contienen ingrediente suplementario favorecedor de reticulación, y por tanto se requieren dosis de radiación mayores.

Según la presente invención se proporciona una composición adhesiva con temperatura de servicio mejorada y buena resistencia a los disolventes, la cual composición comprende:

(a) 100 partes en peso de un copolímero de bloque elastómero termoplástico que tiene al menos dos bloques A extremos de polímero monoalquenil-aromático, y al menos un bloque B intermedio elastómero de dieno conjugado, constituyendo dichos bloques A 8-55% en peso del copolímero de bloque;

(b) de 25 a 250 partes en peso de una resina promotora de adhesión, compatible con el bloque B; y

(c) de 1 a 50 partes en peso de un éster di-, tri- o tetra funcional de ácido acrílico o metacrílico y alcohol alifático al menos divalente.

Habiendo sido curada la composición por radiación.

Los copolímeros de bloque empleados en la presente composición son elastómeros termoplásticos, y tienen al menos dos bloques A extremos de polímero monoalquenil-aromático y al menos un bloque B intermedio elastómero de dieno conjugado. El número de bloques en el copolímero de bloque no tiene especial importancia, y la configuración macromolecular puede ser lineal, de injerto, radial o en estrella, dependiendo del método por el que se forma el copolímero de bloque. Los copolímeros de bloque típicos de la configuración más simple tendrían la estructura poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poliestireno-polibutadieno-poliestire-

no. Un polímero típico radial o en estrella comprendería uno en el que el bloque de dieno tiene tres o cuatro ramas (radial) o cinco o más ramas (estrella), estando conectada la punta de cada rama a un bloque de poliestireno. Otros compuestos monoalquenil-aromáticos útiles con los que se pueden formar los bloques termoplásticos (no elastómeros) incluyen el alfa-metilestireno, terc-butilestireno y otros estirenos alcohilados en el anillo, así como mezclas de ellos. El monómero de dieno conjugado tiene preferiblemente 4 a 5 átomos de carbono, tal como butadieno e isopreno. Un dieno conjugado muy preferido es el isopreno.

Los pesos moleculares medios de cada uno de los bloques se pueden variar como se desee. Los bloques de polímero monoalquenil-aromático tienen preferiblemente pesos moleculares medios entre aproximadamente 5.000 y 125.000, más preferiblemente entre aproximadamente 7.000 y aproximadamente 50.000. Los bloques de polímero elastómero de dieno conjugado tienen preferiblemente pesos moleculares medios entre aproximadamente 15.000 y aproximadamente 250.000, más de preferencia entre aproximadamente 25.000 y aproximadamente 150.000. Los pesos moleculares medios de los bloques extremos de poliestireno se determinan por cromatografía de permeación de gel, mientras que el contenido de bloque de poliestireno en el polímero se mide por espectroscopía infrarroja del polímero de bloque acabado. El tanto por ciento en peso de bloques monoalquenil-aromáticos termoplásticos en el polímero de bloque acabado debe estar entre 8 y 55%, preferiblemente entre 10% y 30%, en peso.

El copolímero de bloque por sí mismo carece de la adhesión requerida. Por tanto, es necesario añadir una re-

sina favorecedora de adhesión, o que da pegajosidad, que sea compatible con el bloque de dieno conjugado elastómero. Una resina muy preferida para dar pegajosidad es un copolímero de dieno-olefina, de piperileno y 2-metil-2-buteno, que tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 95ºC. Se dispone comercialmente de esta resina bajo la marca registrada Wingtack 95, y se prepara por polimerización catiónica de 60% de piperileno, 10% de isopreno, 5% de ciclopentadieno, 15% de 2-metilbuteno y aproximadamente 10% de dímero, como se expone en la patente de los EE.UU. 3.577.398. Se pueden emplear otras resinas para dar pegajosidad, del mismo tipo general, donde el copolímero resinoso comprende 20-80 por ciento en peso de piperileno y 80-20 por ciento en peso de 2-metil-2-buteno. Las resinas tienen normalmente puntos de reblandecimiento (anillo y bola) entre aproximadamente 80ºC y aproximadamente 115ºC. Otras resinas favorecedoras de adhesión que se pueden emplear incluyen resinas hidrogenadas, ésteres de resinas, politerpenos, resinas de terpeno-fenol y olefinas mixtas polimerizadas.

La cantidad de resina que se emplea para dar pegajosidad varía de 25 a 200, preferiblemente de 50 a 150, partes en peso por 100 partes en peso de copolímero de bloque.

Las composiciones adhesivas de la invención pueden contener también plastificantes tales como aceites extensores o de composición para caucho, o resinas líquidas. Estos aceites de composición para caucho son bien conocidos en la técnica, y comprenden aceites tanto de alto contenido de saturados como de alto contenido de aromáticos. La cantidad de aceite de composición para caucho que se emplea varía de 0 a 100, preferiblemente de 10 a 60, partes en peso por 100

partes de copolímero de bloque.

Un componente esencial de la presente invención es el agente de copulación de éster acrilato o metacrilato, que favorece la reticulación del copolímero de bloque durante la exposición a la radiación. Los agentes de copulación aquí empleados son ésteres acrílicos y metacrílicos di-, tri- y tetrafuncionales de un alcohol alifático al menos divalente.

Los ésteres preferidos son ésteres al menos trifuncionales de un alcohol al menos trivalente. De este grupo se prefieren particularmente los ésteres tetracrílicos o tetrametacrílicos de pentaeritrita, y los ésteres triacrílicos o trimetacrílicos de trimetilolpropano.

Otros ésteres adecuados son diésteres derivados de di-, tri-, tetra- o polietilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, bisfenol A, bisfenol A etoxilado, y 1,3-(2,2-dimetil)-propanodiol.

La cantidad de agente de copulación empleada varía de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 25 partes en peso por 100 partes de copolímero de bloque.

Las composiciones de la presente invención se pueden modificar con materiales suplementarios, incluyendo pigmentos y cargas, así como estabilizadores e inhibidores de oxidación.

Las composiciones adhesivas de la presente invención se pueden aplicar al sustrato a partir de una solución de hasta aproximadamente 40% en peso de sólidos de los ingredientes, en un disolvente tal como tolueno, siendo eliminado el disolvente por evaporación antes de curar por exposición a la radiación. Alternativamente, los ingredientes se

pueden mezclar en un disolvente, se puede emulsificar la mezcla y evaporar el disolvente, y el adhesivo se puede aplicar al sustrato como emulsión a base de agua con 60-70% en peso de sólidos, siendo eliminada el agua por evaporación antes de curar. Los adhesivos de la presente invención son especialmente adecuados para preparación como adhesivos en fundido caliente.

Las composiciones de la presente invención han sido curadas por exposición a radiación de alta energía, tal como radiación con haz electrónico o radiación ultravioleta, siendo particularmente preferido el haz electrónico.

La radiación con haz electrónico, o radiación ionizadora de alta energía, que se emplea para efectuar la reacción de reticulación, se puede obtener de cualquier fuente adecuada, tal como una pila atómica, un acelerador transformador de resonancia, un acelerador de electrones de Van der Graaff, un acelerador de electrones, un betatrón, un sincrotón o un ciclotrón. La radiación procedente de estas fuentes producirá radiación ionizante tal como electrones, protones, neutrones, deuterones, rayos gamma, rayos X, partículas alfa y partículas beta.

La reacción de curado se efectúa convenientemente a temperaturas ambiente, pero se puede efectuar a temperaturas menores o mayores si se desea. Preferiblemente, el curado se efectúa en atmósfera inerte para reducir la degradación por oxidación del copolímero de bloque.

La cantidad de radiación requerida depende primordialmente del tipo y concentración de éster acrilato o metacrilato empleado y del nivel de curado deseado. Las dosis adecuadas de radiación con haz electrónico comprenden 1

Mrad a 20 Mrad, preferiblemente 2 Mrad a 10 Mrad. Las dosis de radiación UV adecuadas son aquellas recibidas por un adhesivo de 0,04 mm de espesor que pasa bajo una lámpara de mercurio de presión media, clasificada a 200 watios por 2,5 cm, a velocidades lineales de aproximadamente 3 a aproximadamente 24 m por minuto, siendo el intervalo preferido 7,5 a 12 m por minuto.

Cuando se usa radiación ultravioleta se prefiere emplear un fotosensibilizador para acelerar la reacción de curado. Los fotosensibilizadores útiles son la benzofenona, propiofenona, ciclopropilfenilcetona, acetofenona, 1,3,5-triacetilbenceno, benzaldehido, tioxantano, antraquinona, beta-naftilfenilcetona, beta-naftaldehido, beta-acetonaftona, 2,3-pentanodiona, bencilfluorenona, pireno, benzantrona y antraceno. Aunque la mayoría de éstos son fotosensibilizadores bien conocidos, otros fotosensibilizadores funcionarían igual de bien en la presente invención.

Un uso preferido de la presente formulación es en la preparación de cintas adhesivas sensibles a la presión, o en la manufactura de etiquetas. La cinta adhesiva sensible a la presión comprende una hoja de soporte flexible y una capa de la composición adhesiva de la presente invención aplicada como revestimiento sobre una superficie principal de la hoja de soporte. La hoja de soporte puede ser una película de plástico, papel o cualquier otro material adecuado, y la cinta puede comprender otras diversas capas o revestimientos, tal como imprimaciones, revestimientos de desprendimiento y similares, que se usan en la manufactura de cintas adhesivas sensibles a la presión.

La invención se ilustra más mediante los ejemplos

siguientes.

En estos ejemplos, la resistencia de cohesión a alta temperatura de las composiciones adhesivas irradiadas se midió por un ensayo de límite de temperatura de separación (LTS). El LTS se define como la máxima temperatura a la que una cinta puede ser pelada rápidamente de un sustrato de acero inoxidable caliente sin dejar residuo de adhesivo sobre el panel. El ensayo se realiza aplicando una tira de cinta de 6 mm de anchura a un panel de acero inoxidable cuya temperatura se controla para dar un gradiente de temperatura de aproximadamente 6,5ºC por cm entre 37º y 230ºC. Tras un calentamiento de 30 segundos, la cinta se separa manualmente a alta velocidad y en ángulo de aproximadamente 90º. La temperatura a la que tiene lugar el fallo de la cohesión se registra como valor del LTS. El ensayo de LTS mide si una cinta de enmascaramiento para automóvil se puede retirar limpiamente cuando se separa de un coche pintado, a medida que abandona los hornos de cocción de la pintura. La resistencia a disolventes se determina sumergiendo aproximadamente 6 cm^2 de cinta en tolueno durante 24 horas a temperatura ambiente. Si el adhesivo se disuelve, la resistencia a disolventes es deficiente. Si sólo se hincha, la resistencia a disolventes es buena.

En todos los ejemplos, la composición adhesiva se preparó en solución en tolueno y se aplicó como capa de adhesivo de aproximadamente 0,04 mm en seco, a un sustrato de película termoplástica de 0,025 mm. La irradiación con haz electrónico se consiguió usando un aparato de tratamiento ELECTROCURTAIN ® de 450 mm de anchura, manufacturado por Energy Sciences, Inc. La irradiación ultravioleta se consi-

guió usando un aparato de tratamiento con UV (QC 1202 N/A) suministrado por Radiation Polymer Co. Esta unidad tiene dos lámparas de mercurio de media presión, cada una clasificada a 200 watios por 2,5 cm.

Las composiciones adhesivas usadas en los ejemplos 1-4 se muestran en la tabla 1. Los copolímeros de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno ensayados fueron el caucho KRATON® 1107 de Shell, un polímero lineal de (estireno-isoprenol)$_2$, Solprene 421 de Phillips, un polímero radial de (estireno-isopreno)$_4$, y un polímero radial experimental de (estireno-isopreno)$_8$. Los tres polímeros tenían aproximadamente los mismos pesos moleculares antes de la copulación, y los tres contenían 15% en peso de bloques de poliestireno. El polímero de poliestireno-polibutadieno-poliestireno ensayado fue el caucho KRATON 1102 de Shell, un polímero lineal de (estireno-butadieno)$_2$ con 30% en peso de poliestireno. Las resinas para dar pegajosidad, favorecedoras de adhesión, usadas con los polímeros, eran resina Wingtack 95, una resina de dieno-olefina, y la resina XPS 502 de Hercules, una resina de hidrocarburo modificado con terpeno, respectivamente. El plastificante usado era SHELLFLEX® 371, un aceite de procedimiento con bajo contenido de aromáticos. El estabilizador usado era dibutilditiocarbamato de cinc (DBCZ).

TABLA I

Formulaciones curadas con radiación de haz electrónico

Formulación (partes en peso)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Polímero									
KRATON® 1107	100	100	100	100	100				100
KRATON® 1102						100			
Solprene 421							100		
Estrella experimental								100	
Resina									
Wingtack 95	80	80	80	80	80		80	80	100
XPS-502						80			
Plastificante									25
Estabilizador	2	2	2	2		2	2	2	2

TABLA I

(continuación)

Formulaciones curadas con radiación de haz electrónico

Formulación (partes en peso)	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Ester*									
TMTMP	variable				variable	variable	variable	variable	variable
TATMP		variable							
DMHDO			variable						
DAHDO				variable					

* TMTMP: trimetacrilato de trimetilolpropano

TATMP: triacrilato de trimetilolpropano

DMHDO: dimetacrilato de 1,6-hexanodiol

DAHDO: diacrilato de 1,6-hexanodiol

En los ejemplos 1-4, las composiciones adhesivas se irradiaron bajo una capa protectora de nitrógeno, con radiación de haz electrónico a dosis de 0, 1, 2, 5 y 10 megarradios (Mrad). Con equipo ELECTROCURTAIN, las dosis de radiación de 1, 2, 5 y 10 Mrad son equivalentes a velocidades de línea de curado de aproximadamente 210, 105, 36 y 21 m por minuto, respectivamente. Cada una de las formulaciones de la tabla 1 se ensayó a cuatro niveles (1, 3, 10 y 25 partes por 100 partes de copolímero de bloque) de agente de copulación de éster. En las figuras 1-4, el eje vertical representa la dosis de radiación, y sobre el eje horizontal se indican las concentraciones de éster a 1, 3, 10 y 25 partes en peso. Los resultados se representan en términos de diagramas de contorno de LTS, en una retícula de dosis de radiación frente a concentración de agente de copulación. Se consideró que un valor de LTS de >205ºC indicaba un grado satisfactorio de curado. Las líneas de contorno de las figuras 1-4 indican combinaciones de dosis de radiación y concentración de agente de copulación que dan un grado aceptable de curado. A la izquierda de estas líneas de contorno había poca o ninguna mejora de LTS, y la resistencia a disolventes era deficiente. A la derecha de estas líneas el LTS era >205ºC, y el adhesivo no se disolvía en tolueno.

Ejemplo 1

Se determinó el efecto de la elección de agente de copulación de éster. Se evaluó la eficacia de cuatro ésteres: dos ésteres difuncionales, DAHDO y DMHDO, en las formulaciones D y C respectivamente, y dos ésteres trifuncionales, TATMP y TMTMP, en las formulaciones B y A respectivamente. Los resultados de la figura 1 muestran que ambos

acrilatos curan al adhesivo más fácilmente que los metacrilatos. Es decir, se requiere una dosis de radiación menor a una concentración de éster dada, o se requiere una concentración de éster menor a una dosis de radiación dada.

Ejemplo 2

Se estudió el efecto de un estabilizador. Los resultados de la figura 2 muestran que el estabilizador dibutilditiocarbamato de cinc incluido en la formulación A hace más difícil el curado; la formulación E, sin estabilizador, cura más fácilmente.

Ejemplo 3

Se determinó el efecto de la estructura del polímero de bloque sobre la velocidad de curado. Los resultados de la figura 3, comparando las formulaciones A y F, muestran que el adhesivo basado en un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno o poliestireno-polibutadieno-poliestireno se puede curar con electrones. Los resultados de la figura 4, comparando las formulaciones A, G y H, que se basan en un polímero lineal, radial, y copulado en estrella, respectivamente, muestran que a medida que aumenta el número de brazos en el polímero usado, el adhesivo se puede curar más fácilmente.

Ejemplo 4

Se investigó el efecto de incluir un plastificante en la composición adhesiva. Los estudios de curado con la formulación I, en la tabla 1, mostraron que sus características de curado son las mismas que las de la formulación A que se muestra en la figura 1. Es decir, el plastificante no disminuía apreciablemente la velocidad de curado.

Ejemplo 5

Se comprobó la idoneidad de la radiación ultravioleta para iniciar el curado. Las formulaciones y los resultados se muestran en la tabla 2. La totalidad de las tres formulaciones, composición comparativa (formulación A), y dos composiciones de la presente invención (formulaciones B y C), muestran deficiente LTS y se disuelven en tolueno antes de exposición a radiación UV. Tras exposición a radiación UV, la muestra comparativa presenta alguna mejora de LTS, pero su resistencia a disolventes sigue siendo deficiente. Sin embargo, las formulaciones B y C muestran buen LTS y resistencia a disolventes.

TABLA 2

Formulaciones curadas con radiación ultravioleta

Formulación, partes en peso*	A	B	C
Caucho KRATON R 1107	100	100	100
Wingtack 95	80	80	80
TMTMP		25	
TATMP			25
DEAF		3	3
Propiedades antes del curado UV			
Límite de temperatura de separación, ºC	110	95	<45
Resistencia a disolventes	deficiente	deficiente	deficiente
Propiedades tras curado UV			
Límite de temperatura de separación, ºC	155	>205	>205
Resistencia a disolventes	deficiente	buena	excelente

*TMTMP: trimetacrilato de trimetilolpropano
TATMP: triacrilato de trimetilolpropano
DEAF : dietoxiacetofenona

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición adhesiva, que comprende las operaciones de incorporar de 25 a 200 partes en peso de una resina para dar pegajosidad y de 1 a 50 partes en peso de un éster di-, tri- o tetra-funcional de ácido acrílico o metacrílico y un alcohol alifático al menos divalente, en 100 partes en peso de un copolímero de bloque elastómero termoplástico que tiene al menos dos bloques A extremos de polímero monoalquenil-aromático y al menos un bloque B intermedio elastómero de dieno conjugado, constituyendo dicho bloque A de 8 a 55% en peso del copolímero de bloque; y curar la composición por radiación.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el tipo de curado por radiación es irradiación con haz electrónico.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el tipo de curado por radiación es irradiación ultravioleta.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-3ª, en el que la radiación empleada es entre 2 y 25 Mrad.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, en el que el copolímero de bloque

es un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno lineal.

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de bloque de poliestireno/poliisopreno radial.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, en el que el copolímero de bloque es un copolímero de bloque de poliestireno/poliisopreno en forma de estrella.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-7ª, en el que el éster es un éster al menos trifuncional de un alcohol al menos trivalente.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el éster es el éster tetraacrílico o tetrametracrílico de pentaeritrita.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el éster es el éster triacrílico o trimetacrílico de trimetilolpropano.

11ª.- Un procedimiento para preparar una composición adhesiva.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN 1979
P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

P71095

FIG.1

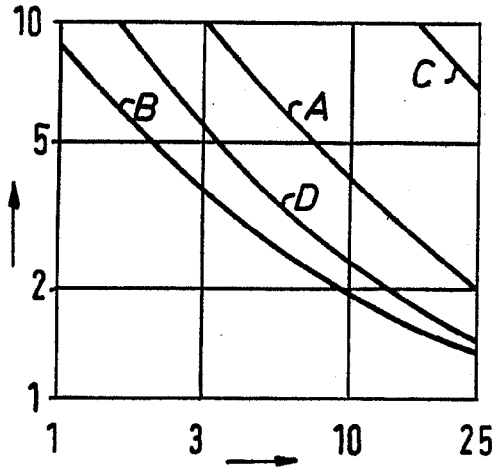
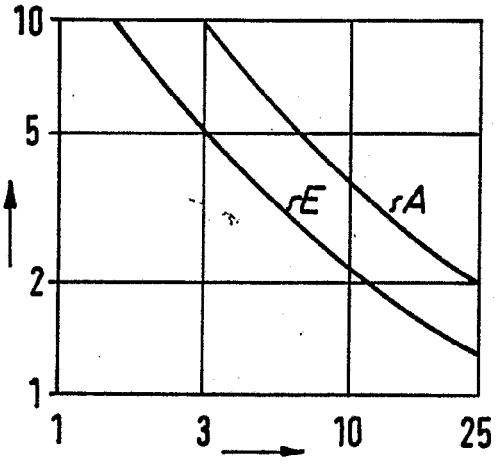


FIG.2



Fernando de Elzaburu
Por Poder.

FIG.3

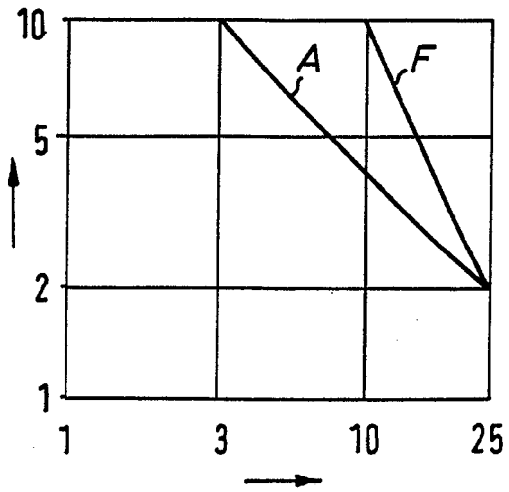
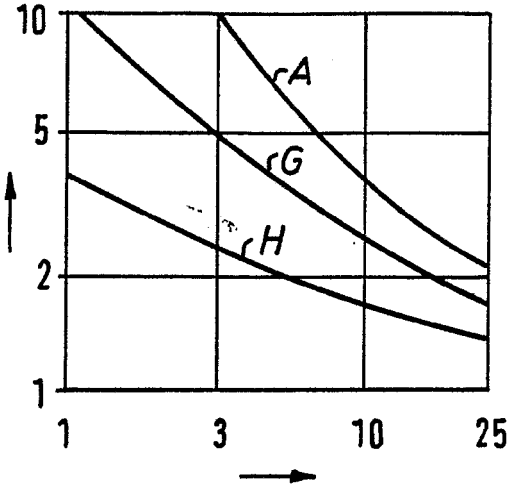


FIG.4



Fernando de Blasburg
Por Poder.