

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 752**

51 Int. Cl.:  
**C09J 153/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09745037 .3**  
96 Fecha de presentación: **02.11.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2283100**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2011**

54 Título: **Masa autoadhesiva espumada, reticulable por reacción química inducida por radiaciones, basada en copolímeros de bloques vinilaromáticos**

30 Prioridad:  
**12.11.2008 DE 102008056980**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.04.2012**

73 Titular/es:  
**TESA SE**  
**Quickbornstraße 24**  
**20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:  
**CZERWONATIS, Franziska;**  
**KRAWINKEL, Thorsten;**  
**BURMEISTER, Axel y**  
**THORMEIER, Sabine**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 378 752 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

Masa autoadhesiva espumada, reticulable por reacción química inducida por radiaciones, basada en copolímeros de bloques vinilaromáticos

5 La invención se refiere a una masa autoadhesiva espumada, reticulable por reacción química inducida por radiaciones, basada en copolímeros de bloques vinilaromáticos.

10 Ya se conoce un gran número de cintas autoadhesivas por ambas caras, que se emplean para el pegado en diversos ámbitos técnicos, por ejemplo el pegado de piezas moldeadas a la carrocería del automóvil o la fijación del carenado de Plexiglas (poli(metacrilato de metilo)). Los núcleos de una matriz polimérica espumada se caracterizan por tener una densidad menor que la matriz polimérica sin espumar. Esta reducción de la densidad puede conseguirse de varias maneras, por ejemplo empleando como carga de relleno esferas huecas de vidrio o de polímero, realizando una espumación física con dióxido de carbono o añadiendo bolas de polímero expandibles. Las cintas autoadhesivas por ambas caras contienen normalmente un núcleo de espuma de polímero, formado por ejemplo de polietileno, poliuretano o poli(cloruro de vinilo), y dos masas autoadhesivas pegadas al núcleo de espuma.

20 En los casos, en los que se desea y/o se requiere, que la cinta adhesiva pueda despegarse de nuevo, esta estructura de tres capas resulta un inconveniente, porque las fuerzas aplicadas para el proceso de despegado se puede producir la separación de la espuma o una rotura de la adhesión entre la capa límite de la masa adhesiva y la espuma de polímero.

25 Si el núcleo de espuma de polímero que se emplea tiene una densidad muy baja, por ejemplo en el caso del PE o del PU, la cohesión de la matriz de espuma será escasa. Por consiguiente, el núcleo de espuma de polímero no resiste en buenas condiciones los esfuerzos permanentes y elevados de cizallamiento, con lo cual se corre el riesgo de que la espuma se parta.

30 Las masas autoadhesivas basadas en copolímeros de bloques de estireno se caracterizan por altas resistencias de la unión pegada (debido a que aúnan en sí una cohesión muy elevada y fuerzas adhesivas muy elevadas) y también por una gran resistencia a la tracción, que son fundamentales en especial para realizar el proceso de despegado sin desgarrar. Los productos existentes en el mercado, que recurren a masas autoadhesivas basadas en copolímeros de bloques de estireno, presentan debilidades en la resistencia de la unión pegada a temperaturas superiores a 50°C. Debido al reblandecimiento de las fases duras formadas por poliestireno (dominios de poliestireno dentro de los bloques) se produce el fallo cohesivo de las cintas autoadhesivas, en especial en el caso de pegado de objeto de peso medio. El fallo de la unión pegada se produce aplicando un esfuerzo de cizallamiento puro y en especial aplicando un esfuerzo de cizallamiento combinado con basculamiento, en el que actúa un par de giro.

40 En los documentos WO 93/24547 A1 y WO 97/29140 A1 se describen copolímeros de bloques de estireno, que pueden reticularse y, por tanto, tienen una mayor resistencia a la temperatura que los copolímeros convencionales de bloques de estireno. Se describen también masas autoadhesivas de tales polímeros, pero en este caso se extruyen sobre un soporte o bien se aplican como recubrimiento.

45 En el documento DE 21 05877 C se describe una cinta adhesiva que consta de un soporte, que por lo menos por una de sus caras está recubierta con un adhesivo microcelular sensible a la presión y esta capa de adhesivo contiene un iniciador de cristalización (formador de gérmenes), las celdillas de la capa de adhesivo están cerradas y están repartidas en la totalidad de dicha capa de adhesivo. Esta cinta adhesiva puede adaptarse a la superficie irregular, sobre la que se aplica, con lo cual puede dar lugar a una unión pegada relativamente duradera, pero por otro lado tiene una recuperación escasa cuando se somete a compresión y su grosor se reduce a la mitad del original. Las cavidades huecas de la masa adhesiva dan pie a la penetración lateral de disolventes y agua hacia el interior de la unión pegada, lo cual no es deseable en absoluto. Tampoco puede descartarse la impregnación total de la cinta adhesiva con disolventes o agua.

55 En el documento EP 0 257 984 A1 se describen cintas adhesivas que tienen un recubrimiento adhesivo espumado por lo menos por una de sus dos caras. Este recubrimiento adhesivo contiene esferillas de polímero, que a su vez contienen un líquido formado por hidrocarburos y se expande a temperaturas elevadas. Los polímeros estructurales de las masas autoadhesivas pueden ser cauchos o poli(acrilatos). Las microesferas huecas se añaden antes o después de la polimerización. Las masas adhesivas que contienen microglobos se procesan en disolventes y se convierten en cintas adhesivas. El paso de la espumación se realiza por tanto después del recubrimiento. De este modo se obtienen superficies microrrugosas. De ello resultan propiedades tales como en especial la posibilidad de despegarse de nuevo sin destruirse y la reposicionabilidad. El efecto de una mejor reposicionabilidad gracias a las superficies microrrugosas de las masas autoadhesivas espumadas que contienen microglobos se describe también en otros documentos, por ejemplo en DE 3537433 A1 o en WO 95/31225 A1.

65 La superficie microrrugosa se emplea para generar una unión pegada sin burbujas. Esta utilización se describe también en los documentos EP 0 693 097 A1 y WO 98/18878 A1.

5 Pero las propiedades ventajosas de la superficie microrrugosa están siempre acompañadas por una reducción notable de la resistencia mecánica de la unión pegada o bien de la resistencia al pelado. Por ello se propone en el documento DE 197 30 854 A1 una capa soporte con microglobos espumada, cuya finalidad consiste en evitar la pérdida de resistencia de la unión pegada mediante el uso de masas autoadhesivas sensibles a la presión, no espumadas, situadas por encima y por debajo del núcleo espumado.

En WO-A-2009/90119 se describen películas adhesivas de SBS o SIS, microcápsulas y resina adhesiva.

10 En WO-A-2003/11954 se describen cintas adhesivas de SBS o SIS con un contenido de estireno del 9% ó del 15%, 2 partes de microcápsulas y resina adhesiva.

15 En EP-A-257984 se describen adhesivos sensibles a la presión para cintas adhesivas espumadas que contienen SIS, resina adhesiva y microesferas expandibles.

En US-A-2004/229000 se describen láminas adhesivas espumadas de un copolímero de bloques A (polímero SIS B de US-5393787, que contiene más del 30% de isopreno), resina adhesiva Regalite con microesferas. Se describe también la reticulación inducida por radiación electrónica.

20 En WO-A-00/06637 se describen espumas adhesivas de una lapa, con microesferas expandidas, SIS y resina adhesiva.

25 Es un cometido de la invención combinar o aunar una mejor masa autoadhesiva basada en copolímeros de bloques vinilaromáticos o copolímeros de bloques de estireno con las propiedades ventajosas de una matriz polimérica espumada y expandida con microglobos.

30 Este cometido se realiza con una masa autoadhesiva de este género, que se define en la reivindicación principal. El objeto de las reivindicaciones subordinadas son desarrollos posteriores ventajosos de la masa autoadhesiva y las utilidades de la misma.

Por consiguiente, la invención se refiere a una masa autoadhesiva formada por una mezcla que contiene:

- 35 - una mezcla polimérica que consta de elastómeros termoplásticos y/o no termoplásticos con por lo menos un copolímero de bloques vinilaromáticos, que contiene una cantidad superior al 30 % en peso de dieno unido por las posiciones 1,2 al bloque de elastómero
- por lo menos una resina adhesiva
- microesferas de polímero expandidas

40 dicho copolímero de bloques vinilaromáticos se reticula en el bloque de elastómero por radiación electrónica y/o UV.

Como compuestos vinilaromáticos se toman en consideración todos los compuestos aromáticos sin sustituir y sustituidos por grupos vinilo. Los ejemplos de compuestos vinilaromáticos apropiados son el estireno, el alfa-metilestireno, viniltolueno, p-tert-butilestireno o p-metil-alfa-metilestireno, pero en especial el estireno.

45 El copolímero de bloques vinilaromáticos o de estireno descrito se reticula en el bloque de elastómero por radiación electrónica y/o UV. La reticulación de esta masa autoadhesiva espumada se realiza por radiación ultravioleta o mediante radiación electrónica. Se ha constatado que con esta reticulación química inducida por la radiación pueden mejorarse las propiedades cohesivas de la masa autoadhesiva espumada, conservándose al mismo tiempo las propiedades adhesivas.

50 De modo ventajoso para la mezcla de polímeros, el elastómero no termoplástico se elige entre el grupo de los cauchos naturales o de los cauchos sintéticos o está formado por una mezcla cualquiera de cauchos naturales y/o sintéticos, dichos caucho o cauchos naturales pueden elegirse fundamentalmente entre todos los tipos disponibles, por ejemplo de los tipos crepé, RSS, ADS, TSR o CV, según los niveles de pureza y viscosidad requeridos, y dichos caucho o cauchos sintéticos pueden elegirse entre el grupo de los cauchos de estireno-butadieno copolimerizados estadísticamente (SBR), los cauchos de butadieno (BR), los poliisoprenos sintéticos (IR), los cauchos de butilo (IIR), los cauchos de butilo halogenado (XIIR), los cauchos acrílicos (ACM), los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y los poliuretanos y/o sus mezclas.

60 De modo ventajoso para las mezclas de polímeros, el elastómero termoplástico se elige entre el grupo de los copolímeros de bloques de estireno y sobre todo entre los tipos de estireno-isopreno-estireno (SIS) y estireno-butadieno-estireno (SBS) o también entre el grupo de los poliacrilatos.

65 Los microglobos son esferas huecas elásticas, que contienen una envoltura o cáscara de polímero termoplástico. Estas esferas o bolas están llenadas de líquidos de punto de ebullición bajo o de gases licuados. Como material

para la envoltura o encamisado se utilizan en especial el poliacrilonitrilo, PVDC, PVC o poliacrilatos. Como líquidos de punto de ebullición bajo son apropiados en especial los hidrocarburos del grupo de los alcanos inferiores, por ejemplo el isobutano o el isopentano, que están ocluidos dentro del envoltorio polimérico a presión en forma de gases licuados. Actuando sobre los microglobos, en especial calentándolos, la envoltura exterior de polímero se reblandece. Al mismo tiempo, el gas propelente líquido que se halla en el interior de la envoltura pasa al estado gaseoso. De este modo, los microglobos se expande de forma irreversible y se hinchan en sentido tridimensional. La expansión finaliza cuando la presión interior y la exterior se igualan. Dado que la envoltura polimérica se conserva, se obtiene una espuma de celdillas cerradas.

Existe en el comercio un gran número de tipos de microglobos, por ejemplo los tipos Expancel DU (dry unexpanded, no expandidos en seco) de la empresa Akzo Nobel, que se diferencian por sus tamaños (diámetro de 6 a 45  $\mu\text{m}$  en estado no expandido) y por las temperaturas iniciales requeridas para su expansión (de 75 a 220°C). Si se armonizan el tipo de microglobos o la temperatura de espumación con el perfil de temperatura requerida para fabricar la mezcla de materiales y los parámetros de la máquina, entonces podrá realizarse la fabricación de la mezcla de materiales y la espumación al mismo tiempo en un solo paso.

Además, los tipos de microglobos sin expandir se suministran también en forma de dispersión acuosa con un contenido de sólidos o de microglobos del 40 al 45 % en peso, también en forma de microglobos unidos a polímeros (mezclas concentradas o masterbatches), por ejemplo en acetato de etilvinilo con una concentración de microglobos del 65 % en peso. Tanto las dispersiones de microglobos como los masterbatches y también los tipos DU son apropiados para la espumación de las masas adhesivas de la invención.

La cantidad de microglobos dentro de la masa adhesiva antes de la expansión se sitúa según una forma preferida de ejecución de la invención entre más del 0 % en peso y el 30 % en peso, en especial entre el 1,5 % en peso y el 10 % en peso. De modo también preferido, los microglobos tienen a 25°C un diámetro de 3  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , en especial de 5  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  y/o después de la acción de una temperatura elevada un diámetro de 20  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , en especial de 40  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

Por su capacidad de aumentar de volumen, la incorporación por mezclado y el reparto homogéneo de los microglobos en una matriz (o estructura) polimérica puede reducir la densidad resultante después de la activación de los microglobos de modo considerable, a saber hasta 150  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Aparte de la reducción de la densidad, la espumación de la masa autoadhesiva de la invención tiene otras ventajas especiales, por ejemplo una mayor cohesión de la matriz polimérica, con lo cual es posible arrancar de nuevo la cinta adhesiva sin dejar restos. Con la posterior reticulación química de la cinta autoadhesiva espumada inducida por radiación se mejoran además la estabilidad y la resistencia al cizallamiento a una temperatura elevada, de más de 50°C.

Como resinas adhesivas pueden utilizarse para la masa autoadhesiva por ejemplo como componente principal en especial resinas de hidrocarburo hidrogenadas o no hidrogenadas y resinas de politerpenos. Son especialmente indicados entre otros los polímeros hidrogenados del dicitlopentadieno (por ejemplo los productos Escorez de la serie 5300; Exxon Chemicals), los polímeros hidrogenados de compuestos aromáticos con preferencia de  $\text{C}_8$  y  $\text{C}_9$  (por ejemplo los tipos Regalite y Regalrez de Eastman Inc. o los tipos Arkon P de Arakawa). Estos pueden obtenerse por hidrogenación de polímeros de compuestos aromáticos puros o también por hidrogenación de polímeros basados en mezclas de distintos compuestos aromáticos. Son también apropiados los polímeros parcialmente hidrogenados de compuestos aromáticos  $\text{C}_8$  y  $\text{C}_9$  (por ejemplo los tipos Regalite y Regalrez de Eastman Inc. o los tipos Arkon M de Arakawa), las resinas politerpénicas hidrogenadas (por ejemplo Clearon M de Yasuhara), los polímeros  $\text{C}_5/\text{C}_9$  hidrogenados (por ejemplo ECR-373 de Exxon Chemicals), los derivados de dicitlopentadieno hidrogenados selectivamente y modificados con compuestos aromáticos (por ejemplo los tipos Escorez 5600 de Exxon Chemicals). Las resinas adhesivas recién mencionadas pueden utilizarse solas y también en forma de mezclas.

Las resinas de hidrocarburos hidrogenados son especialmente apropiadas como componentes a mezclar con copolímeros de bloques de estireno reticulables, por ejemplo los descritos en los documentos EP 0 447 855 A1, US 4,133,731 A y US 4,820,746 A, porque la reticulación no puede obstaculizarse por la ausencia de dobles enlaces.

Pueden utilizarse además resinas no hidrogenadas, cuando se emplean promotores de reticulación, por ejemplo acrilatos polifuncionales.

Es especialmente preferido en estas condiciones el uso de las resinas terpénicas basadas en el  $\alpha$ -pineno (tipos Piccolyte A de la empresa Hercules, tipos Dercolyte A de la empresa DRT), porque además de una gran cohesión garantizan también una adhesión muy grande incluso a temperaturas elevadas.

Pero pueden utilizarse también otras resinas de hidrocarburo no hidrogenadas, compuestos similares no hidrogenados de las resinas hidrogenadas ya descritas previamente. Gracias al uso preferido de promotores de reticulación es también posible la utilización de resinas basadas en colofonia. Debido a su escasa adhesión a temperaturas elevadas

das, estas resinas se emplean principalmente como componentes de mezclas.

La cantidad de las resinas adhesivas, referida al peso total de la masa adhesiva, se sitúa según una forma ventajosa de ejecución entre el 20 % en peso y el 70 % en peso, en especial entre el 40 % en peso y el 60 % en peso.

5 Para estabilizar la masa autoadhesiva se añaden habitualmente antioxidantes primarios, por ejemplo fenoles impedidos estéricamente, antioxidantes secundarios, por ejemplo fosfitos o tioéteres y/o capturadores de radicales C.

10 Como aditivos pueden utilizarse también normalmente los agentes de protección a la luz, por ejemplo absorbentes UV y amins impedidas estéricamente, antiozonantes, desactivadores de metales, auxiliares de proceso y resinas reforzantes de bloques terminales.

15 Como plastificantes se emplean por ejemplo resinas líquidas, aceites plastificantes o polímeros líquidos de bajo peso molecular, por ejemplo poliisobutilenos de bajo peso molecular, es decir, inferior a 1500 g/mol (numérico) o tipos de EPDM líquidos, en cantidades pequeñas, inferiores al 20 % en peso.

20 Pueden utilizarse también las cargas de relleno, por ejemplo el dióxido de silicio, el vidrio (molido o en forma de esferillas), los óxidos de aluminio, los óxidos de cinc, el carbonato cálcico, el dióxido de titanio, el negro de humo, etc., también pigmentos coloreados y colorantes así como blanqueantes ópticos.

25 Para aumentar el rendimiento de la radiación se emplean eventualmente promotores de reticulación en el caso de aplicar radiación electrónica. Como promotores de reticulación pueden utilizarse por ejemplo compuestos basados en acrilatos polifuncionales o en tioles. Para la reticulación UV tienen que emplearse reticulantes UV, por ejemplo el Irgacure 651 de la empresa Ciba Geigy.

30 En otra forma ventajosa de ejecución del objeto de la invención puede seguir procesándose la masa autoadhesiva espumada, reticulable químicamente de modo inducido por radiación, para formar una masa adhesiva por ambas caras, dicha masa autoadhesiva se transforma en un producto de tipo cinta o banda, que se deposita por ejemplo sobre un sustrato (liner), que se arranca antes de pegar la cinta adhesiva.

35 De este modo pueden fabricarse espumas delgadas, de  $\geq 40 \mu\text{m}$ , y también espumas gruesas, de  $3000 \mu\text{m}$ , en una estructura monocapa. El grosor de la masa autoadhesiva de una cinta adhesiva depositada sobre un sustrato de tipo cinta se sitúa con preferencia entre  $20 \mu\text{m}$  y  $3000 \mu\text{m}$ , con preferencia especial entre  $40 \mu\text{m}$  y  $150 \mu\text{m}$  o bien se deposita sobre una cinta antiadhesiva con un grosor de  $20 \mu\text{m}$  a  $2000 \mu\text{m}$ .

En otra forma ventajosa de ejecución del objeto de la invención, la masa autoadhesiva espumada, reticulable químicamente por acción de la radiación, puede utilizarse también como cinta adhesiva por una sola cara, para ello se recubre con esta masa un material soporte.

40 La expresión general "cinta adhesiva" abarca en el sentido de esta invención tanto las estructuras planas como los recortes ampliados a dos dimensiones, las cintas de longitud ampliada y anchura limitada, los recortes de cintas y similares, finalmente también los recortes troquelados y las etiquetas.

45 La cinta adhesiva puede fabricarse no solo en forma de bobina o rollo, sino también en forma de espiral de Arquímedes enrollada sobre sí misma, también puede fabricarse tapada o forrada con materiales antiadhesivos, por ejemplo papel siliconado o lámina siliconada.

50 Como materiales soporte pueden utilizarse todos los sustratos ya conocidos, por ejemplo mallas, tejidos, género de punto, tejidos no tejidos, láminas, papeles, papel tisú (fino y transparente), espumas y láminas espumadas. Las láminas apropiadas se fabrican de polipropileno, con preferencia orientado, de poliésteres, PVC rígido y plastificado. Son preferidas las espumas de poliolefinas, de poliuretanos, de EPDM y de cloropreno. Se entiende por poliolefinas en este caso el polietileno y el polipropileno, siendo preferido el polietileno por ser blando. El término polietileno incluye al LDPE, pero también a los copolímeros de etileno, por ejemplo el LLDPE y el EVA. Son apropiadas en especial las espumas de polietileno o los sustratos viscoelásticos. Estos últimos se fabrican con preferencia de poliacrilato, con preferencia especial con cargas de relleno de tipo cuerpos huecos de vidrio o de polímeros. Antes de aplicar sobre ellos la masa adhesiva, los sustratos o soportes pueden someterse a un tratamiento físico o a una imprimación previos, por ejemplo a un tratamiento corona.

60 Con la espumación de las masas autoadhesivas mediante microesferas poliméricas expandibles pueden ahorrarse costes de materias primas, a saber, gracias a la reducción del peso específico hasta  $150 \text{ kg/m}^3$  y a la estructura monocapa de la cinta adhesiva. También se reducen los costes de producción gracias al aumento de las velocidades de recubrimiento, porque para grosores de capa elevados pueden utilizarse pesos reducidos por unidad de superficie. Además, para el objeto monocapa de la invención ya no se requiere la aplicación de masa adicional con rasqueta para fabricar una cinta adhesiva por ambas caras, también llamada mezcla de espuma, y además se mejora la posibilidad de arrancar de nuevo la cinta adhesiva, a diferencia de un producto de tres capas con zonas de

rotura nominal en la capa límite entre la masa aplicada posteriormente con rasqueta y el soporte o bien el núcleo de la espuma polimérica.

5 Se obtiene además propiedades ventajosas con la espumación de la masa autoadhesiva, por ejemplo un aumento de la cohesión o de la resistencia del producto al cizallamiento, una mejor resistencia mecánica de la unión pegada sobre sustratos rugosos o un carácter adicional de atenuación.

10 Gracias a la espumación de la masa autoadhesiva basada en compuestos vinilaromáticos o en copolímeros de bloques de estireno reticulables química por acción de la radiación se obtienen otras ventajas especiales, por ejemplo una mayor resistencia mecánica de la unión pegada sobre sustratos energéticos bajos y/o una mejor estabilidad térmica.

15 Como superficie energética baja cabe mencionar entre otras las basadas en polímeros fluorados, polímeros orgánicos de silicio, poliolefinas o las basadas en polímeros que contienen segmentos fluorados, segmentos de polímeros orgánicos de silicio o segmentos de poliolefinas, o las basadas en una mezcla de los polímeros recién citados eventualmente con otros polímeros.

20 La cinta autoadhesiva espumada de la invención, reticulable químicamente por acción de la radiación, es en sus propiedades equivalente a las cintas adhesivas espumadas de doble cara citadas anteriormente y puede fabricarse al mismo tiempo de modo más simple y económico, porque el objeto de la invención consta de una estructura monocapa.

25 En la figura 1 se representa una cinta autoadhesiva por ambas caras, espumada, de estructura monocapa. La cinta autoadhesiva por ambas caras, espumada, está formada por una capa de una masa autoadhesiva 1, en la que los microglobos ya se han expandido. La masa autoadhesiva 1 se ha aplicado sobre un papel antiadhesivo 2.

30 En la figura 2 se representan el peso específico y el grado de espumación en función del contenido de microglobos. Cuanto mayor es el contenido de microglobos (eje x), tanto menor es el grado de espumación conseguido (eje y) manteniendo constantes los parámetros de máquinas y de fabricación.

#### Métodos de ensayo

##### Resistencia al pelado (fuerza adhesiva sobre acero (KKS))

35 En ensayo de la resistencia al pelado (fuerza adhesiva) se realiza con arreglo a la norma PSTC-1.

40 Se pega una tira de la cinta (auto)adhesiva a analizar, de un ancho definido (estándar: 20 mm) sobre una plancha de acero lijado, pasando sobre ella diez veces un rodillo de acero de 5 kg de peso. Las cintas adhesivas por ambas caras se refuerza por el reverso con una lámina de PVC rígido de un grosor de 36  $\mu\text{m}$ . La plancha así preparada se fija en el dinamómetro, la tira adhesiva se despega empezando por su extremo libre aprisionado en la mordaza de un dinamómetro con un ángulo de pelado de  $180^\circ$  y una velocidad de 300 mm/min y se determina la fuerza requerida para dicho pelado. Los resultados de la medición se indican en N/cm y se realizan tres mediciones. Todas las mediciones se efectúan en un recinto climatizado a  $23^\circ\text{C}$  y un 50 % de humedad relativa del aire.

45 Determinación cuantitativa de la resistencia al cizallamiento: ensayo de cizallamiento estático SSZ

Se coloca una cinta adhesiva sobre una base rígida predeterminada (en este caso: acero) y se somete a un esfuerzo constante de cizallamiento. Se determina la duración de su resistencia en minutos.

50 Colgando la plancha de modo adecuado (ángulo  $179 \pm 1^\circ$ ) se asegura que la cinta adhesiva no se suelte (no se pele) del canto inferior de la plancha.

55 Este ensayo debe proporcionar ante todo una indicación sobre la cohesividad de la masa. Tal es el caso cuando los parámetros peso y temperatura se eligen de tal manera que durante el ensayo tenga lugar el fallo cohesivo.

Por lo demás, este ensayo proporciona también información sobre la adhesión sobre el sustrato o sobre una combinación de adhesión y cohesividad de la masa.

60 Una tira de 13 mm de anchura de la cinta adhesiva a ensayar se pega sobre una plaquita de acero pulido (sustrato) en una longitud de 5 cm y se pasa sobre ella 10 veces un rodillo de 2 kg de peso. Las cintas adhesivas por ambas caras se tapan por el reverso con una lámina de aluminio de un grosor de 50  $\mu\text{m}$ ; de este modo quedan reforzadas. A continuación se coloca una correa de tipo bucle sobre el extremo inferior de la cinta adhesiva. A continuación se fija con tornillo y tuerca una plaquita adaptadora sobre la cara anterior de la plancha del ensayo de cizallamiento, para asegurar el ángulo predeterminado de  $179 \pm 1^\circ$ . El tiempo de espera entre pasar el rodillo y aplicar el esfuerzo deberá situarse entre 10 y 15 minutos. Los pesos (equivalentes a una fuerza de 5 N o de 10 N) se cuelgan seguida-

mente sin sacudidas mediante la correa en forma de bucle.

Un cronómetro automático determina el momento del despegue de la probeta.

5 Peso específico/densidad

El peso específico o la densidad de una masa autoadhesiva aplicada por recubrimiento se determinan a través de la relación entre el peso por unidad de superficie y el correspondiente grosor de la capa:

$$10 \quad \delta = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\delta] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$$

MA = masa aplicada/peso por unidad de superficie (sin el peso del soporte) en [kg/m<sup>2</sup>]  
d = grosor de capa (sin el grosor del soporte) en [m]

15 A continuación se ilustra la invención con varios ejemplos, pero con ellos no se pretende en modo alguno limitar el alcance de la misma.

**Ejemplos**

20 Ejemplo 1: SBS sin espumar

1.1.) Formulación de la masa

25	copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno: Kraton DKX 222	49,5 % en peso
	resina de poli-α-pineno: Dercolyte A 115	49,5 % en peso
	3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo: Irganox 1076	1,0 % en peso

1.2) Método de fabricación

30 En una amasadora calentable provista de un pala de tipo sigma (Werner & Pfleiderer, LUK 1,0 K3, equipada con un termostato LTH 303 de la empresa mgw LAUDA) se procesan los materiales recién nombrados a una temperatura de +160 a +180°C y empleando CO<sub>2</sub> como atmósfera de gas inerte, formándose una mezcla homogénea.

35 A continuación se aplica esta masa autoadhesiva en forma de cinta mediante una calandra de 2 rodillos calentables, se reticulan eventualmente aplicando radiación electrónica de la dosis indicada y se comprueban sus propiedades adhesivas.

1.3.) Propiedades

40 Tabla 1. Propiedades técnicas de las masas adhesivas del ejemplo 1

probeta	MA [g/m <sup>2</sup> ]	grosor [μm]	densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	KKS [N/cm]	SSZ 70°C 5N [min]
sin reticular	960	1032	930	9,1	50
195kV/60kGy	962	1035	929	9,0	> 10000

Ejemplo 2: SBS espumado

45 2.1.) Formulación de la masa

50	copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno: Kraton DKX 222	49,5 % en peso
	resina de poli-α-pineno: Dercolyte A 115	49,5 % en peso
	3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo: Irganox 1076	1,0 % en peso
	microglobos: Expancel 092 DU 40	5,0 % en peso

2.2.) Procesado

55 En una máquina mezcladora en continuo, por ejemplo una extrusora de rodillo planetarios, se introducen todas los materiales recién mencionados (Kraton DKX 222, Dercolyte A115, Irganox 1076, Expancel 092 DU 40) en la cantidad correspondiente en forma de granulado y/o de polvo y se realiza la mezcla en los parámetros óptimos de la máquina. La masa autoadhesiva así homogeneizada tiene una temperatura a la salida de la boquilla de 109°C, con lo cual los microglobos repartidos uniformemente dentro de la matriz polimérica todavía no se han expandido o bien en cualquier caso se han expandido parcialmente y están presentes en menor grado en forma preexpandida.

Los macarrones de masa extruida se introducen seguidamente en una máquina mezcladora, por ejemplo una extrusora monohusillo, aportándose a los microglobos la temperatura y la energía óptimas para la espumación, con el fin de que puedan expandirse a la salida de la boquilla o bien cuando se establece el equilibrio de las presiones.

5 A continuación se aplica un recubrimiento de esta espuma polimérica con una calandra de 2 rodillos calentables sobre un papel antiadhesivo siliconado escalonado por ambas caras (80 µm) con un grosor de 1000 µm y se enrolla sobre un núcleo de bobina de cartón de 3'. Se ajusta la densidad de esta mezcla de espuma (cinta adhesiva por ambas caras, monocapa) a 480 kg/m<sup>3</sup>. (A diferencia de ello, la matriz polimérica no espumada tiene una densidad de 10 920 kg/m<sup>3</sup>, es decir, se ha conseguido una reducción de peso de aprox. el 50 %.)

Esta cinta autoadhesiva por ambas caras, espumada, basada en el SBS se reticula seguidamente con varias dosis de radiación electrónica y después se comprueban sus propiedades adhesivas técnicas.

15 2.3.) Propiedades

Esta mezcla de espuma autoadhesiva por ambas caras presenta las propiedades siguientes:

20 Tabla 2. Propiedades técnicas de las masas adhesivas del ejemplo 2

probeta	MA [g/m <sup>2</sup> ]	grosor [µm]	densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	KKS [N/cm]	SSZ RT 10N [min]	SSZ 70°C 5N [min]
sin reticular	511	1063	480	8,5	> 10000	44
195 kV/30kGy				8,4	> 10000	121
195 kV/60kGy				8,5	> 10000	2743
195 kV/90kGy				8,7	> 10000	> 30000

Con el cotejo de los ejemplos 1 y 2 se pone de manifiesto que la fuerza adhesiva de la masa autoadhesiva espumada se ha reducido solamente en un 8 % con respecto a la masa adhesiva no espumada de formulación y grosores de capa idénticos.

25 En el ejemplo 2 se fabrica, pues, una cinta autoadhesiva de estructura monocapa, que combina las ventajas de la espuma de celdilla cerrada con una mayor resistencia al cizallamiento, sin provocar una caída esencial de la fuerza adhesiva. Esto vale en especial también para temperaturas elevadas, en las que no se observa ningún fallo. Por lo demás, la cinta adhesiva de la invención presenta las ventajas de las cintas adhesivas de masas adhesivas espumadas, por ejemplo una buena adaptación de la masa adhesiva a (las curvas de) los sustratos rugosos y el ahorro de masa adhesiva para conseguir el mismo grosor de capa.

Ejemplo 3: mezcla de polímeros SBS/NR

35 3.1.) Formulación de la masa

copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno: Kraton DKX 222	22,75 % en peso
caucho natural de poliisopreno: SVR L	22,75 % en peso
resina de poli-α-pineno: Dercolyte A 115	22,75 % en peso
40 resina de hidrocarburo alifático: Piccotac 1100-E	22,75 % en peso
3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo: Irganox 1076	1,0 % en peso
microglobos: Expancel 092 DU 40	8,0 % en peso

45 3.2.) Procesado: ver ejemplo 2.

3.3.) Propiedades:

Tabla 3: Propiedades técnicas de las masas adhesivas del ejemplo 3

probeta	MA [g/m <sup>2</sup> ]	grosor [µm]	densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	KKS 90° 300 mm/min [N/cm]	SSZ acero RT 10N [min]	SSZ acero 70°C 5N [min]
fresca	368	1050	350	7,9	> 10000	125
168kV/30kGy				7,7		586
168kV/60kGy				7,6		675
50 168kV/90kGy				7,8		> 10000

Ejemplo 4: mezcla de polímeros SBS/EVA

4.1.) Formulación de la masa

	copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno: Kraton DKX 222	24,5 % en peso
	caucho de etileno-acetato de vinilo: Levamelt 456	24,5 % en peso
5	éster de glicerina de la colofonia hidrogenada: Foral 85-E	45,0 % en peso
	3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo: Irganox 1076	1,0 % en peso
	microglobos: Expancel 092 DU 40	5,0 % en peso

4.2.) Procesado: ver ejemplo 2.

10

4.3.) Propiedades

Tabla 4: Propiedades técnicas de las masas adhesivas del ejemplo 4

probeta	MA [g/m <sup>2</sup> ]	grosor [µm]	densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	KKS 90° 300 mm/min [N/cm]	KKE 90° 300 mm/min [N/cm]	SSZ acero RT 10N [min]	SSZ acero 70°C 5N [min]
fresca	424	1010	420	12,3	7,7	>10000	314
168kV/30kGy				11,8			539
168kV/60kGy				11,9			896
168kV/90kGy				11,8			>10000

15

También en los ejemplos 3 y 4 se pone de manifiesto una cinta autoadhesiva de estructura monocapa, que combina las ventajas de una espuma de celdillas cerradas con una gran resistencia al cizallamiento, sin merma importante de la fuerza adhesiva.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Masa autoadhesiva formada por una mezcla que contiene:

- 5
- una mezcla polimérica que consta de elastómeros termoplásticos y/o no termoplásticos con por lo menos un copolímero de bloques vinilaromáticos, que contiene una cantidad superior al 30 % en peso de dieno unido por las posiciones 1,2 al bloque de elastómero
  - por lo menos una resina adhesiva
  - microesferas de polímero expandidas

10 dicho copolímero de bloques vinilaromáticos se reticula en el bloque de elastómero por radiación electrónica y/o UV.

2. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque como compuesto vinilaromático se elige el estireno.

15 3. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la cantidad de compuestos vinilaromáticos o de copolímeros de bloques de estireno, referida al peso de la masa adhesiva total, se sitúa entre el 20 y el 70 % en peso, con preferencia entre el 30 y el 60 % en peso, con preferencia muy especial entre el 35 y el 55 % en peso.

20 4. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada porque la cantidad de los microglobos referida al peso de la masa adhesiva total antes de la expansión de la masa autoadhesiva se sitúa entre más del 0 % en peso y el 30 % en peso, en especial entre el 1,5 % en peso y el 10 % en peso.

25 5. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad de resina adhesiva, referida al peso de la masa adhesiva total, se sitúa entre el 20 % en peso y el 70 % en peso, en especial entre el 40 % en peso y el 60 % en peso.

30 6. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la masa autoadhesiva contiene otros componentes de mezcla, en especial plastificantes, antioxidantes, auxiliares de proceso, cargas de relleno, colorantes, blanqueantes ópticos, estabilizadores.

35 7. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el plastificante polimérico se basa en un poliéster de ácido ftálico, del ácido azelaico, del ácido sebáico o con preferencia del ácido adípico.

8. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha masa autoadhesiva contiene promotores de reticulación.

40 9. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la densidad de dicha masa autoadhesiva después de la activación de los microglobos puede reducirse hasta  $150 \text{ kg/m}^3$  y se sitúa con preferencia entre  $300$  y  $800 \text{ kg/m}^3$ .

45 10. Masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el grosor de la masa autoadhesiva de una cinta adhesiva sobre un material soporte de tipo cinta se sitúa entre  $20 \mu\text{m}$  y  $3000 \mu\text{m}$ , con preferencia entre  $40 \mu\text{m}$  y  $150 \mu\text{m}$  o se aplica sobre un material antiadherente de grosor comprendido entre  $20 \mu\text{m}$  y  $2000 \mu\text{m}$ .

50 11. Utilización de una masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de una cinta adhesiva por ambas caras, en la que dicha masa autoadhesiva se presenta en forma de tira.

12. Utilización de una masa autoadhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de una cinta adhesiva por una cara, en la que dicha masa autoadhesiva se aplica (se extiende) sobre un material soporte.

55

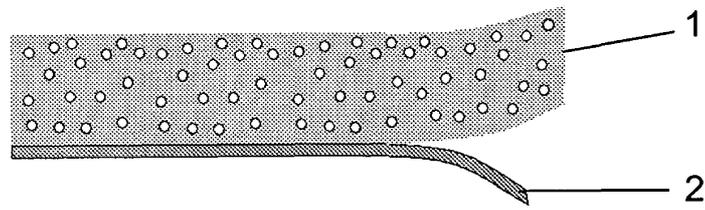


Figura 1

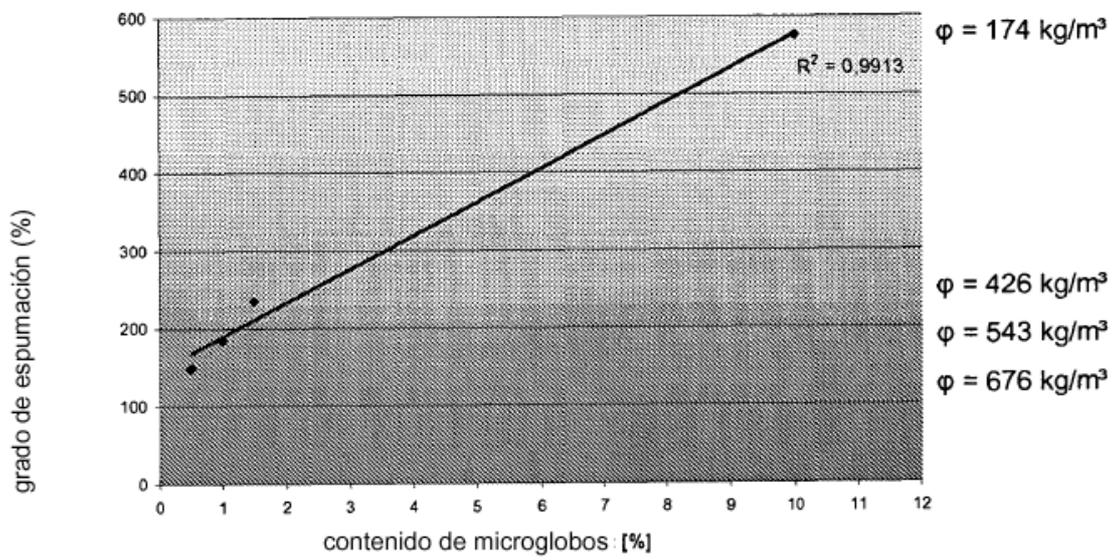


figura 2