

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 590**

51 Int. Cl.:  
**C09J 7/02**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822843 .4**

96 Fecha de presentación: **23.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2102302**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.09.2009**

54 Título: **Cinta autoadhesiva de varias capas**

30 Prioridad:  
**06.12.2006 DE 102006057800**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.05.2012**

73 Titular/es:  
**TESA SE  
QUICKBORNSTRASSE 24  
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:  
**NEUBERT, Ingo y  
LÜHMANN, Bernd**

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

ES 2 381 590 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

Cinta autoadhesiva de varias capas.

La presente invención se refiere a una cinta autoadhesiva a base de capas adhesivas laminadas.

Las cintas autoadhesivas que se pegan por los dos lados se utilizan normalmente para fijar y unir distintos materiales. La gama de aplicaciones es múltiple. Así hoy en día se utilizan una multitud de distintas cintas autoadhesivas en la industria del automóvil por ejemplo, para pegar molduras y embellecedores de puertas y en la industria de la electrónica por ejemplo, para pegar pantallas, baterías o altavoces entre otros en los teléfonos móviles, cámaras digitales o bien ordenadores de bolsillo. Mediante el empleo de cintas adhesivas se pueden montar los componentes técnicos de forma económica y por tanto más eficiente y claramente más rápidamente y ahorrando espacio.

Para la utilización en la industria del automóvil y de la electrónica las cintas autoadhesivas deben cumplir una serie de requisitos. Los criterios importantes equivalen a una buena resistencia a la adherencia, en particular una elevada resistencia a la cizalladura, una elevada resistencia al envejecimiento y no por último la tolerancia electrónica. Para las correspondientes aplicaciones se utilizan por tanto cintas autoadhesivas a base de material adhesivo de poliácridamida altamente reticulado.

Las aplicaciones seleccionadas requieren unos requisitos especiales en cuanto a grosor y tolerancia del grosor de las cintas adhesivas. Así por ejemplo, en la adherencia de pantallas en los teléfonos móviles solamente son adecuadas aquellas cintas autoadhesivas con un grosor muy determinado, que al mismo tiempo presenten una tolerancia de espesores muy baja. La suma del grosor de la pantalla y de la de la cinta autoadhesiva debe adaptarse exactamente a la junta de pegamiento. Otro ejemplo de un requisito especial en grosor de la cinta autoadhesiva se indica en la fabricación de teclados de láminas. Aquí normalmente se utilizan cintas autoadhesivas como soportes de distanciamiento entre cada una de las capas de función eléctrica. En esta aplicación no es raro utilizar cintas adhesivas de 250  $\mu\text{m}$  o más gruesas. Las aplicaciones requieren un grosor definido de la cinta autoadhesiva. El ajuste del grosor total de las cintas autoadhesivas se lleva a cabo normalmente ajustando el grosor del material soporte – se utilizan frecuentemente láminas de poliéster – y/o el grosor del revestimiento de la masa adhesiva. Para láminas soporte de poliéster gruesas existen limitaciones debido a la creciente resistencia a la torsión a medida que aumenta el grosor con respecto al grosor útil máximo. Por lo tanto las cintas autoadhesivas de doble capa típicas en el mercado constan de una lámina soporte de poliéster de un grosor de por ejemplo 9 hasta 175  $\mu\text{m}$ , que está revestida por ambos lados por ejemplo con 50  $\text{g}/\text{m}^2$  de una materia adhesiva a base de acrilato. Los productos con láminas soporte de poliéster todavía más gruesos, que exceden los 200  $\mu\text{m}$  de grosor, solamente se pueden manejar de forma muy limitada debido a la elevada resistencia a la torsión.

Existen asimismo límites técnicos respecto a la segunda posibilidad, a la adaptación del grosor del producto al grosor del revestimiento de la masa adhesiva. En el manejo de masas adhesivas a base de dispersiones acuosas existen grosores de masa adhesiva máximos del orden de unos 70  $\text{g}/\text{m}^2$ . Grosores de masa adhesiva superiores se pueden alcanzar en el revestimiento de disolvente. Presuponiendo una técnica de secado adecuada se conseguirán grosores de masa adhesiva de hasta 120  $\text{g}/\text{m}^2$ . Aquí por ejemplo se menciona el producto tesafix® 4965, que consta de una película soporte de poliéster de 12  $\mu\text{m}$  de grosor, que está revestida por ambos lados de una masa adhesiva de acrilato de unos 100  $\text{g}/\text{m}^2$ . Otra aplicación de masa adhesiva superior no es posible desde el punto de vista económico con ayuda de un método convencional de disolvente, ya que no son posibles revestimientos sin burbujas o un secado con velocidades del proceso muy lentas, no soportables desde el punto de vista económico.

Otra posibilidad de creación de revestimientos de masa adhesiva gruesos consiste en el revestimiento de masas adhesivas fundidas o de prepolímeros, que se reticulan a un estado ya revestido. El inconveniente es la limitación fuerte típica de la masa molar que se va a emplear en el caso de masas adhesivas fundibles, que a menudo presenta un contenido residual elevado en monómeros que no han reaccionado así como de componentes oligómeros en el caso de emplear prepolímeros.

Otra posibilidad para la fabricación de cintas adhesivas más gruesas se deduce de la laminación de dos o varias capas de masa adhesiva. Este método funciona bastante bien en el caso de masas adhesivas no reticulables como, por ejemplo, masas adhesivas a base de poliisobutileno, masas adhesivas reticulables físicamente como por ejemplo masas adhesivas a base de copolímeros de bloque de estireno, en particular cuando aquí la laminación se lleva a cabo a una temperatura elevada, o bien masas adhesivas poco reticuladas como masas adhesivas a base de caucho natural poco reticulado. La laminación de capas de masa adhesiva a base de acrilato reticulado conduce frecuentemente a una lámina con un perfil de propiedades muy reducido debido a la escasa resistencia de las capas a unirse o pegarse. Se presupone que las cadenas poliméricas de masa adhesiva de acrilato debido al elevado grado de reticulación no son capaces de formar contracciones de longitud suficiente en la superficie límite. Esta situación se aprovechará en algunos productos para ofrecer una cinta autoadhesiva de doble capa sin material separador (papel separador o lámina) como mercancía arrollada, de manera que dos capas de la capa de masa adhesiva de poliácridato se pongan en contacto directamente y se mantengan así. La evolución de estos productos es también posible sin problemas después de años de almacenamiento. Tesafix® 56661 es un ejemplo de dicho producto.

El cometido de la presente invención es tener a disposición una cinta autoadhesiva de dos o más capas adhesivas

que se caracterice por una elevada resistencia del conjunto o de la unión de la lámina. El perfil de propiedades de la cinta autoadhesiva no debe desviarse o al menos solo mínimamente del correspondiente a la monocapa adhesiva.

Este cometido se resuelve mediante una cinta autoadhesiva, como la que se indica en la reivindicación principal. El objetivo de las subreivindicaciones son los desarrollos posteriores preferidos del objeto de la invención.

5 De acuerdo con ello la invención hace referencia a una cinta autoadhesiva, que contiene una lámina de al menos dos capas de masa adhesiva laminadas directamente una sobre otra A y B, de manera que una o bien ambas de las superficies de las capas de masa adhesiva A y B que se laminan una sobre otra son previamente tratadas física y/o químicamente y de manera que la resistencia a la cizalladura  $t_{A/B}^S$  de la cinta autoadhesiva a 25°C, 40°C y 70°C y para una carga ponderal de 1000 g soporta al menos un 80% de la resistencia a la cizalladura  $t_o^S$  de la capa adhesiva A o de la capa adhesiva B, donde  $t_o^S$  equivale a la resistencia a la cizalladura de la capa adhesiva con la menor resistencia a la cizalladura.

En caso de que se tuviera que laminar más de dos capas de masa adhesiva una sobre otra, se debe garantizar de acuerdo con la invención que al menos una de ambas superficies laminadas una sobre otra haya sido previamente tratada química o físicamente.

15 Según una configuración preferida de la invención la resistencia a la cizalladura de la cinta autoadhesiva a 25°C, 40°C y 70°C y para una carga ponderal de 1000 g, es mayor de 10.000 min.

En la presente invención se fabrica una lámina de dos o varias capas de masa adhesiva, de manera que al menos una de las dos superficies de masa adhesiva que se va a laminar es tratada previamente química y/o físicamente antes del laminado. Como tratamiento químico previo se puede emplear un revestimiento polar o reactivo, que es conocido por el experto como fondo adherente. Como métodos de tratamiento previo físicos se emplean preferentemente el tratamiento previo corona, en plasma o a la llama. En una configuración preferida de la presente invención se somete al menos una de las superficies de materia adhesiva que se va a laminar a un tratamiento corona justo antes del proceso de laminado.

25 La propiedad característica de la cinta autoadhesiva conforme a la invención es una resistencia a la unión especialmente buena de las capas de materia adhesiva laminadas.

Esta resistencia a la unión especialmente buena se puede detectar por ejemplo mediante un test o prueba de cizalladura. Los resultados del test de cizalladura dependen normalmente de la naturaleza de la materia adhesiva y de las condiciones del ensayo. Para detectar la resistencia a la unión de dos capas de materia adhesiva, independientemente del tipo de materia adhesiva, es muy adecuada una prueba de cizalladura que se basa en la PSTC-7: De una resistencia a la unión muy buena se puede deducir que  $P_{lámina}$  es mayor o igual al 80% en la ecuación siguiente (1)

$$P_{lámina} = 100 * t_{A/B}^S / t_o^S \quad (1)$$

$P_{lámina}$  = relación porcentual entre la resistencia a la cizalladura de una lámina frente a la resistencia a la cizalladura de una capa autoadhesiva empleada para la formación de la lámina

35  $t_{A/B}^S$  = Resistencia a la cizalladura en minutos de una lámina de dos capas autoadhesivas A y B

$t_o^S$  = Resistencia a la cizalladura en minutos de la monocapa de masa adhesiva A o B

Esto significa que la resistencia a la cizalladura de la lámina  $t_{A/B}^S$  y por tanto también la superficie límite no es inferior al 80% de la resistencia a la cizalladura de la monocapa de materia adhesiva no laminada  $t_o^S$ . Las desviaciones en la medición de la resistencia a la cizalladura no tienen en cuenta los diferentes grosores de las muestras laminadas y no laminadas.

En el caso de capas adhesivas A y B diferentes el valor  $t_o^S$  para la monocapa adhesiva se mide y se indica con la menor resistencia a la cizalladura.

La ecuación también sirve para las láminas que tienen más de dos capas de materia adhesiva.

45 La resistencia a la cizalladura de la cinta autoadhesiva conforme a la invención se puede averiguar asimismo mediante la valoración cuantitativa de la deformación de cizalladura (se mide la vía de cizalladura para una carga ponderal) como una función del tiempo. En la DE 200 14 891 U1 se ha descrito un método de medición así como el aparato correspondiente. En este documento se hace una referencia expresa y constituye una parte del mismo. En esta prueba se carga la materia que se examina con un peso así como en la prueba de cizalladura, paralelamente a la superficie de laminación o de adherencia. Contrariamente a la prueba de cizalladura según PSTC-7, no se averigua la resistencia a la cizalladura con ayuda de un tiempo de espera, sino la deformación de cizalladura en  $\mu m$  después de una carga e cizalladura de 15 min. En esta prueba las muestras se cargan con pesas n relativamente elevadas, en paralelo a la superficie de laminación o de adherencia. En el caso de las llamadas masas adhesivas de acrilato de alto rendimiento se cargan las muestras por ejemplo con pesas de 500 g para una superficie de adheren-

cia de 5 cm<sup>2</sup>.

Análogamente a los resultados de la prueba para la resistencia a la cizalladura se observa asimismo en estas condiciones de prueba una delaminación de la superficie límite entre las capas de materia adhesiva en un periodo de tiempo de medición de 15 minutos, cuando éstas han sido laminadas sin ningún tratamiento previo. Sin embargo al menos una de las superficies límite es sometida justo antes de la laminación a un tratamiento previo químico o físico, por lo que no se observa delaminación alguna y la deformación por cizalladura tiene lugar en la zona de la monocapa de materia adhesiva. Si la prueba de deformación por cizalladura se lleva a cabo con un peso demasiado pequeño entonces la prueba no es convincente en lo que se refiere a la resistencia a la unión de una superficie límite de lámina compuesta por dos masas adhesivas.

La clara mejoría de la resistencia a la unión de láminas de masas adhesivas conforme a la invención se confirma asimismo midiendo la resistencia al despegado (fuerza de adherencia, "peel"), por ejemplo según PSTC-1.

Las láminas sin tratamiento previo tienden en esta prueba a delaminarse. La medición de una fuerza adhesiva a una base de prueba como el acero no es posible. No obstante, si al menos una de las dos superficies que van a ser laminadas se somete a un método de tratamiento previo de tipo físico o químico se observa que al medir la fuerza de adherencia no se produce delaminación del conjunto en la superficie límite.

Para el experto resulta sorprendente el hecho de que mediante un tratamiento previo químico o físico y en especial tipo corona, al menos en una de ambas superficies adhesivas se incrementa notablemente la resistencia a la unión de la superficie límite de la lámina o bien se produzca el anclaje entre dos capas de la lámina. Este efecto se observa sorprendentemente incluso con materia adhesiva de acrilato puro altamente reticulada. La materia adhesiva de acrilato puro altamente reticulada, conocida por el experto como materia adhesiva de acrilato de alto rendimiento (High Performance), se caracteriza por una cohesión muy fuerte (resistencia a la cizalladura). En el caso de una laminación de dos capas de masa adhesiva de acrilato puro, se observa un empeoramiento drástico de la resistencia a la cizalladura ( $P_{lámina} < 10\%$ ) debido a la mala resistencia a la unión de las capas adhesivas. Normalmente siempre tiene lugar un fallo entre las capas adhesivas en la prueba de deformación por corte o en la prueba de corte. Mediante el tratamiento previo corona de la superficie de materia adhesiva justo antes del laminado se observa algo sorprendente e imprevisto por el experto que es que la resistencia de corte y por tanto la resistencia de la unión o del conjunto de estas láminas es igual de buena que la de las capas adhesivas puras.

Se conocen métodos diferentes en la literatura para el tratamiento de superficies de láminas poliméricas, superficies metálicas o bien de madera, que mejoran la adherencia de lacas y pinturas ("Polymer Surface" F. Garbassi et al., John Wiley edición 1998 y "Kunststoff-folien", Nentwig, Carl Hansen edición 1994, páginas 159ff). En la práctica, se activa la superficie de las láminas soporte poliméricas por ejemplo a base de poliésteres o poliolefinas como, por ejemplo, polipropileno o polietileno, mediante un tratamiento químico, por revestimiento o bien mediante métodos físicos, que por ejemplo permiten anclar mejor la pintura, laca o materia adhesiva a la superficie de la lámina. El anclaje observado se basa en un mejor comportamiento de humectabilidad y /o en un aumento de las interacciones físicas (por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo, interacciones van-der-Waals, enlaces de puente de hidrógeno) y/o en la creación de enlaces químicos. Durante el tratamiento químico, las superficies de las láminas son atacadas por ácidos fuertemente oxigenados como el ácido tricloroacético o el ácido cromosulfúrico y por ello se crean grupos funcionales en la superficie de la lámina.

Como revestimientos para mejorar la adherencia, lo que se conoce por el experto como base o fondo adherente (primer), se conocen los sistemas de dispersión y disolución, por ejemplo, a base de caucho que contiene isopreno o butadieno, ciclocaucho, homo- o copolímeros de cloruro de polivinilo y/o cloruro de polivinilideno. Los correspondientes fondos adherentes pueden contener asimismo aditivos reactivos como isocianatos o resinas epoxi. En el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", D.Satas., (tercera edición) se encuentran descripciones de los "primer" convencionales.

Los métodos más conocidos desde el punto de vista técnico para el tratamiento de superficies de láminas poliméricas son los métodos físicos como el tratamiento corona, por plasma y a la llama. Con estos métodos se crean asimismo grupos funcionales en la superficie de la película polimérica. En el caso del tratamiento corona y a la llama se trata de una oxidación de la superficie, cuya consecuencia es un aumento de la polaridad y por tanto de la energía superficial (tensión superficial) y con ello de la humectabilidad y el anclaje de pinturas, lacas y materia adhesiva. Los grupos funcionales obtenidos pueden incrementar la adherencia del revestimiento a la lámina polimérica mediante una mayor interacción dipolo-dipolo, mayor número de enlaces de puente de hidrógeno y/o por la reacción química en la superficie límite. En la literatura se habla también de la creación de grupos reactivos como los radicales en la superficie polimérica (R. Quack, "Corona-Technologie", Coating, 3/2000, página 86; F. Förster y cols, "Neue Entwicklung in der Corona technologie", Flexoprint, 8/2002, página 25).

Los métodos de tratamiento previo físicos y químicos y en particular el tratamiento corona incrementan sorprendentemente y de forma no previsible por el experto, la resistencia del conjunto de dos capas adhesivas laminadas una sobre otra. Este efecto es especialmente sorprendente en masas adhesivas de acrilato puro altamente reticuladas, las llamadas masas adhesivas de acrilato High Performance.

5 El fenómeno de una mejora de la resistencia del conjunto, en la adherencia de las capas límite de dos o más capas de materia adhesiva laminadas una sobre otra por el pre tratamiento químico o físico de al menos una de las superficies de materia adhesiva que se va a laminar se observa sorprendentemente en todas las materias adhesivas observadas. Esto es impensable si la materia adhesiva ha sido revestida por una masa fundida (Hotmelt), por una solución en un disolvente orgánico o en forma de una dispersión acuosa. La base química que constituye la materia adhesiva que se va a laminar, puede basarse en caucho natural, poliacrilato, siliconas, cauchos sintéticos como el poliisopreno, polibutadieno, polibuteno, poliisobutileno, copolímeros de bloque de estireno, acetato de etileno-vinilo o también poliuretano, por nombrar solamente unos pocos. Es posible emplear los materiales mencionados en su forma pura (como sustancias puras), en combinación unos con otros o mezclados con los aditivos convencionales como resinas adhesivas, plastificantes, materiales de relleno, colorantes, pigmentos o antioxidantes como materias adhesivas. Esta lista de polímeros y aditivos para fabricar materias adhesivas útiles no es en ningún caso excluyente sino que existen otros polímeros y aditivos conocidos por el experto que asimismo se pueden emplear en la invención. En el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", D.Satas.,(capítulo "Acrylic Adhesive" así como en los capítulos 11, 12, 13, 14 y 18 (tercera edición)) se encuentran descripciones detalladas de los distintos tipos de materias adhesivas y de su composición.

10 En el caso de dos o más capas de materia adhesiva laminadas una sobre otra se puede tratar por ejemplo de materias adhesivas con composición idéntica. En el caso de más de dos capas de materia adhesiva laminadas este conjunto de capas presenta una composición idéntica. No se excluye el uso y la laminación de diferentes materias adhesivas. De acuerdo con otra configuración preferida de la invención en más de dos capas de materia adhesiva laminadas una sobre otra al menos dos capas tienen una composición distinta.

15 El objetivo preferido de la presente invención es una cinta autoadhesiva compuesta por una lámina de dos o más capas de materia adhesiva de acrilato puro de composición idéntica.

20 Preferiblemente las masas adhesivas se componen de uno o varios copolímeros, en los cuales las unidades monoméricas acrílicas constituyen el componente principal. Para crear una cohesión suficiente los polímeros se reticulan. Además las materias adhesivas contienen aditivos del tipo resinas adhesivas o plastificantes que forman también una configuración preferida.

25 Las capas de materia adhesiva de la cinta adhesiva conforme a la invención constan de uno o varios copolímeros de al menos los monómeros siguientes:

30 c 1) 70 hasta 100% en peso de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico o bien de sus ácidos libres con la fórmula siguiente



35 Donde  $\text{R}_1 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_2 = \text{H}$  y/o elementos estructurales lineales, ramificados y/o cíclicos que contienen cadenas alquílicas con 1 hasta 3 átomos de C,

c 2) 0 hasta 30% en peso de monómeros insaturados olefínicamente, en particular aquellos que contienen grupos funcionales específicos o bien aquellos, que por ejemplo sirven para el ajuste de la temperatura de transición vítrea o bien de otras propiedades físicas y/o químicas de los polímeros.

40 En una fórmula muy preferida se emplean monómeros acrílicos como monómeros c1), que constan de éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico con grupos alquílicos de 4 hasta 14 átomos de C, preferiblemente 4 hasta 9 átomos de C. Los ejemplos específicos que no se tienen por que limitar a esta lista son los siguientes:

45 Acrilato de n-butilo, Acrilato de n-pentilo, Acrilato de n-hexilo, Acrilato de n-heptilo, Acrilato de n-octilo, Acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados como por ejemplo, acrilato de t-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Otras clases de compuestos que asimismo se pueden añadir en cantidades bajas inferiores al 10% en peso, son:

Metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo.

50 En una versión muy preferida se emplean para los monómeros c2) éster de vinilo, éter de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos aromáticos y heterociclos en posición alfa. También aquí se mencionan algunos ejemplos, sin que se deba considerar excluyente la lista indicada:

Acetato de vinilo, formamida de vinilo, piridina de vinilo, éter etilvinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

En otra versión muy preferida se emplean para los monómeros c2) monómeros con los siguientes grupos funcionales:

grupos hidroxilo, carboxilo, epoxi, amida ácida, isocianato o bien amino.

En una variante preferida se emplean para los monómeros acrílicos c2) el que corresponde a la fórmula general:



5 donde  $\text{R}_1 = \text{H}$  o bien  $\text{CH}_3$  y el radical  $\text{R}_3$  equivale a un grupo funcional o contiene un grupo funcional, que respalda una reticulación por rayos UV de la materia adhesiva, que por ejemplo posee el efecto de un donante de H en una versión especialmente preferida.

Las masas adhesivas de acrilato puro especialmente preferidas anteriormente descritas no suelen contener ninguna resina o plastificante adherente.

10 Aditivos como los materiales de relleno ( por ejemplo fibras, hollín, óxido de zinc, dióxido de titanio, creta, bolitas de vidrio hueco o relleno, microbolitas de otros materiales, fibras de vidrio, ácido silícico, silicatos, nano partículas), medios que ayudan a formar compuestos y/o antioxidantes por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de medios fotoprotectores, se pueden añadir a la materia adhesiva.

15 Resumiendo diremos que la configuración preferida de la cinta autoadhesiva conforme a la invención consta de una de una o varias capas de materia adhesiva a base de poliácrlato, cuya superficie se somete al menos unilateralmente a un tratamiento previo al laminado, físico o químico, en particular a un tratamiento corona, donde cada una de las capas de materia adhesiva de poliácrlato se fabrica por medio de un revestimiento por coextrusión, fusión, disolvente o bien dispersión. Se prefiere en particular un revestimiento de materia adhesiva de poliácrlato disuelta en un disolvente o mezcla de disolventes adecuada aplicado con un rascador.

20 Las materias adhesivas preferidas para la cinta autoadhesiva conforme a la invención constan de copolímeros de poliácrlato sin adición de resinas adhesivas y/o plastificantes que se caracterizan por una cohesión especialmente buena. Esta elevada cohesión correspondiente a las monocapas de materia adhesiva se refleja en unos tiempos de cizalladura elevados a 25°C, 40°C y 70°C para unas cargas ponderales de 1 kg durante más de 10000 min y una deformación por cizalladura inferior a 100 µm a 40°C para una carga ponderal de 500 g.

25 De acuerdo con una configuración preferida de la invención la cinta autoadhesiva no contiene ninguna otra capa de un material soporte junto a la lámina. En este caso se trata de la conocida cinta adhesiva de transporte. Pero las capas autoadhesivas que van a laminarse se pueden en volver con una lámina soporte, de manera que se obtenga una cinta autoadhesiva de la lámina junto al menos un material soporte. También en este caso se laminan de forma independiente una primera capa de materia adhesiva directamente con una segunda capa de materia adhesiva.

La cinta autoadhesiva puede presentar además de una lámina una u otras capas de un mismo material soporte o de materiales distintos.

30 Como materiales soporte para la cinta autoadhesiva se emplean los materiales soporte convencionales y frecuentemente utilizados por el experto como láminas de poliéster, polietileno, polipropileno, polipropileno estirado, cloruro de polivinilo, y se prefieren en particular las láminas de tereftalato de polietileno (PET). Esta lista no es excluyente. En el ámbito de la invención es posible el uso de otras láminas a base de polímeros no mencionados.

35 Al utilizar una lámina soporte es preferible el uso de una capa de primer o fondo adherente o unas capas de extrusión entre la lámina soporte y la masa adhesiva, en especial la masa adhesiva de poliácrlato, o bien un tratamiento superficial físico como la llama, corona o plasma de la lámina soporte para mejorar la adherencia de la masa adhesiva a la lámina soporte.

40 El grosor total de la cinta autoadhesiva es preferiblemente de al menos 100 µm sin lámina de separación. No existen limitaciones en cuanto al grosor de cada una de las capas de masa adhesiva que se va a laminar. En una configuración preferida el grosor de cada una de las capas de masa adhesiva es de 5 hasta 120 µm, en especial de 40 hasta 100 µm.

#### Métodos de prueba

##### Resistencia al despellejado (fuerza adhesiva)

45 El examen o la prueba de la resistencia al despellejado (fuerza adhesiva) se realiza basándose en la PSTC-1. Una tira de 2 cm de ancho de la cinta autoadhesiva se pega a una placa de acero pulida como base de prueba y se arroja cinco veces por medio de un rodillo de 5 kg. Las cintas adhesivas de doble cara se refuerzan por el reverso con una lámina de PVC dura de 36 µm de grosor. La placa se fija o sujeta y la tira autoadhesiva es estirada por su extremo libre por una máquina de pruebas de tracción bajo un ángulo de despellejado de 180° a una velocidad de 300 mm/min. Se averigua la fuerza necesaria para ello. Los resultados de la medición se indican en N/cm y se efectúan tres mediciones. Todas ellas se realizan en un espacio climatizado a 23°C y una humedad relativa del aire del 50%.

##### Resistencia a la cizalladura

El examen o prueba se realiza de acuerdo con PSTC-7. Una tira de 1,3 cm de ancho de cinta autoadhesiva se pega

a una placa de acero pulida de una longitud de 2 cm y se arrolla dos veces por medio de un rodillo de 2 kg. Las placas se equilibran durante 30 min en condiciones de prueba (temperatura de 25°C, 40°C ó 70°C y humedad del aire del 50%) pero sin carga. Luego se suspende un peso de prueba de manera que se crea una carga de cizalladura paralela a la superficie de adherencia, y se mide el tiempo hasta que la adherencia falla. Si se alcanza un tiempo de sujeción de 10.000 min, se interrumpe el ensayo antes de que falle la unión adhesiva.

#### Determinación cuantitativa de la deformación por cizalladura o cizallamiento

Una tira de 1 cm de ancho de la cinta autoadhesiva se pega a una placa de acero pulida (base de prueba) de una longitud de 5 cm y se arrolla dos veces por medio de un rodillo de 2 kg. Las cintas adhesivas de doble cara se recubrirán por su lado reverso con una lámina de aluminio de 50 µm de grosor. La tira de prueba se refuerza con una lámina de PET de 190 µm de grosor y seguidamente se corta con ayuda de un dispositivo de fijación. Con ello el canto de la tira de prueba reforzada queda 1 mm por encima del canto de la placa de acero. Las placas se equilibran durante 15 min en condiciones de prueba (40°C y humedad del aire del 50%) en un aparato de medición sin carga. Luego se suspende un peso de prueba de 500 g, de manera que se crea una carga de cizalladura paralela a la superficie de adherencia. Por medio de un detector o receptor del recorrido con una resolución en µm se calcula gráficamente el recorrido de corte en función del tiempo.

El recorrido de cizalla (recorrido de corte) se indica como un recorrido micro tras un periodo de carga de 15 min.

A continuación se debe aclarar la invención con ayuda de varios ejemplos, sin que por ello se quiera limitar la invención innecesariamente.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1

Un reactor convencional para una polimerización radical se llenaba con 80 g de ácido acrílico, 450 g de n-acrilato de butilo, 30 g de t-acrilato de butilo y 600 g de acetona. Después de que circulara gas nitrógeno durante 45 minutos en continua agitación, se calentaba el reactor a 58°C y se añadían 0,2 g de azo-bisisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64®, Firma DuPont). A continuación se calentaba el baño caliente externo a 75°C y se llevaba a cabo la reacción de forma constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora de reacción se añadían de nuevo 0,2 g de AIBN. Al cabo de 3h y 6h se diluía la mezcla con respectivamente 100 g de acetona/isopropanol (97:3). Para la reducción de los iniciadores residuales se añadían al cabo de 8 h y de 10 h, respectivamente, 1 kg de bis-(4-tert.-butilciclohexanil)-peroxi-dicarbonato (Perkadox 16®, Firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpía después de 22 h de tiempo de reacción y se enfriaba a temperatura ambiente.

Tras la polimerización se diluía el polímero con isopropanol hasta un contenido en sustancia sólida del 25% y luego se mezclaba con un 0,3% de poliisocianato (Desmodur N 75, Firma Bayer) agitando continuamente. Seguidamente se aplicaba una solución polimérica con ayuda de un rascador sobre un papel separador recubierto de silicona. El secado se realizaba durante 10 minutos a 120°C. La cantidad de masa aplicada era de 50 g/m<sup>2</sup>. Tras la etapa de revestimiento se trataba previamente la superficie de masa adhesiva en una instalación del laboratorio Corona-Plus Tape TF-415 de la empresa Vetaphone con una dosis de 50 Wmin/m<sup>2</sup>.

Justo después de este tratamiento previo se aplicaba a esta capa de masa adhesiva una segunda capa de masa adhesiva no tratada previamente con la misma composición y grosor de capa. La laminación se realizaba a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

##### Ejemplo 2

Un reactor convencional para una polimerización radical se llenaba con 28 g de ácido acrílico, 290 g de acrilato 2-etilhexílico, 40 g de acrilato de metilo y 300 g de acetona/isopropanol (97:3). Después de que circulara gas nitrógeno durante 45 minutos en continua agitación, se calentaba el reactor a 58°C y se añadían 0,2 g de azo-bisisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64®, Firma DuPont). A continuación se calentaba el baño caliente externo a 75°C y se llevaba a cabo la reacción de forma constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora de reacción se añadían de nuevo 0,2 g de AIBN. Al cabo de 3h y 6h se diluía la mezcla con respectivamente 150 g de acetona/isopropanol (97:3). Para la reducción de los iniciadores residuales se añadían al cabo de 8 h y de 10 h, respectivamente, 0,4 g de bis-(4-tert.-butilciclohexanil)-peroxi-dicarbonato (Perkadox 16®, Firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpía después de 22 h de tiempo de reacción y se enfriaba a temperatura ambiente.

Tras la polimerización se diluía el polímero con isopropanol hasta un contenido en sustancia sólida del 25% y luego se mezclaba con un 0,4% en peso de acetilacetato de aluminio(III) agitando continuamente. Seguidamente se aplicaba la solución polimérica con ayuda de un rascador sobre un papel separador recubierto de silicona. El secado se realizaba durante 10 minutos a 120°C. La cantidad de masa aplicada era de 50 g/m<sup>2</sup>. Tras la etapa de revestimiento se trataba previamente la superficie de masa adhesiva en una instalación del laboratorio Corona-Plus Tape TF-415 de la empresa Vetaphone con una dosis de 50 Wmin/m<sup>2</sup>.

Justo después de este tratamiento previo se aplicaba a esta capa de masa adhesiva una segunda capa de masa

## ES 2 381 590 T3

adhesiva no tratada previamente con la misma composición y grosor de capa. La laminación se realizaba a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

### Ejemplo 3

5 Como ejemplo 3 se laminaban dos capas de masa adhesiva tal como se describe en el ejemplo 2. En general ambas superficies de masa adhesiva se habían tratado previamente antes del laminado con una dosis de tratamiento corona de 50 Wmin/m<sup>2</sup>. La laminación se realizaba a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

### Ejemplo 4

10 Un reactor convencional para polimerizaciones radicales se llenaba con 8 kg de ácido acrílico, 48 kg de NTBAM, 8 kg de anhídrido de ácido maleico, 368 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 368 kg de acrilato de n-butilo y 600 kg de acetona/isopropanol (97:3). Después de que circulara gas nitrógeno durante 45 minutos en continua agitación, se calentaba el reactor a 58°C y se añadían 400 g de Vazo 67® (Firma DuPont). A continuación se calentaba el baño caliente externo a 75°C y se llevaba a cabo la reacción de forma constante a esta temperatura exterior. Después de 1 hora de reacción se añadían de nuevo 400 g de Vazo 67® (Firma DuPont). La reacción se interrumpía después de un tiempo de reacción de 48 h y se enfriaba a temperatura ambiente. Luego se añadían 200 kg de resina Norsolene M1080® (Firma Cray Valley), 100 kg de resina Foral 85 (Firma Eastman), 11 kg/h de PETIA (Firma UCB) así como 1000 kg de bencina a la solución de la masa adhesiva y se disolvía todo.

20 Seguidamente se aplicaba la solución polimérica con ayuda de un rascador sobre un papel separador recubierto de silicona. El secado se realizaba durante 10 minutos a 120°C. La cantidad de masa aplicada era de 50 g/m<sup>2</sup>. Tras la etapa de revestimiento se trataba previamente la superficie de masa adhesiva en una instalación del laboratorio Corona-Plus Tape TF-415 de la empresa Vetaphone con una dosis de 50 Wmin/m<sup>2</sup>.

Justo después de este tratamiento previo se aplicaba a esta capa de masa adhesiva una segunda capa de masa adhesiva no tratada previamente con la misma composición y grosor de capa. La laminación se realizaba a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

### Ejemplo 5

25 Como ejemplo 5 se laminaban cinco capas de masa adhesiva tal como se describe en el ejemplo 2. En general ambas superficies de masa adhesiva se habían tratado previamente antes del laminado con una dosis de tratamiento corona de 50 Wmin/m<sup>2</sup>. La laminación se realizaba a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 4</b>	<b>Ejemplo 5</b>
Masa adhesiva	Acrilato puro	Acrilato puro	Acrilato puro	Resina de acrilato modificada	Acrilato puro
Aplicación de masa adhesiva (g/m <sup>2</sup> )	2x50	2x50	2x50	2x50	5x50
Tratamiento previo superficial antes del laminado	Tratamiento corona unilateral 50 Wmin/m <sup>2</sup>	Tratamiento corona unilateral 50 Wmin/m <sup>2</sup>	Tratamiento corona bilateral 50 Wmin/m <sup>2</sup>	Tratamiento corona unilateral 50 Wmin/m <sup>2</sup>	Tratamiento corona unilateral 50 Wmin/m <sup>2</sup>
Condiciones del laminado	Laminado manual a 25°C	Laminado manual a 25°C	Laminado manual a 25°C	Laminado manual a 25°C	Laminado manual a 25°C
Fuerza adhesiva sobre acero (N/cm)	6,2	5,9	6,0	10,5	9,2
Deformación por cizalladura 500 g, 40°C (µm)	53	63	69	230(200g)	91
Resistencia a la cizalladura a 25°C, 10 N(min)	> 10.000	> 10.000	> 10.000	2.350	> 10.000

Resistencia a la cizalladura a 40°C, 10 N(min)	> 10.000	> 10.000	> 10.000	701	> 10.000
Resistencia a la cizalladura a 70°C, 10 N(min)	> 10.000	> 10.000	> 10.000	71	> 10.000
Resistencia a la cizalladura de la monocapa $t^S_o$ a 25°C/40°C/70°C (min)	resp.>10.000	resp.> 10.000	resp.> 10.000	2840/781/83	resp.> 10.000
$P_{lámina}=100 \cdot t^S_{A/B}/t^S_o$ 25°C/40°C/70°C(%)	~ 100	~ 100	~ 100	83/89/86	~ 100

**Contraejemplos**

Contraejemplo 1

5 Como contraejemplo 1 se laminaban dos capas de materia adhesiva tal como se describe en el ejemplo 2. La superficie de masa adhesiva no había sido tratada previamente a la laminación. La laminación se llevaba a cabo a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

Contraejemplo 2

10 Como contraejemplo 2 se laminaban dos capas de materia adhesiva tal como se describe en el ejemplo 4. La superficie de masa adhesiva no había sido tratada previamente a la laminación. La laminación se llevaba a cabo a temperatura ambiente por medio de un rodillo manual.

Contraejemplo 3

15 Como contraejemplo 3 se recubría el revestimiento de materia adhesiva del ejemplo 2 de nuevo con la solución de masa adhesiva del ejemplo 2. El secado se realizaba durante 10 minutos a 120°C. La aplicación de la materia del revestimiento tándem era de 100 g/m<sup>2</sup>.

Contraejemplo 4

20 Como contraejemplo 4 se laminaban dos capas de materia adhesiva tal como se describe en el ejemplo 4. La superficie de masa adhesiva no había sido tratada previamente a la laminación. La laminación se llevaba a cabo a 100°C por medio de un laminador de rodillos.

	Contraejemplo 1	Contraejemplo 2	Contraejemplo 3	Contraejemplo 4
Masa adhesiva	Acrilato puro	Resina de acrilato modificada	Acrilato puro	Acrilato puro
Aplicación de masa adhesiva (g/m <sup>2</sup> )	2x50	2x50	2x50	2x50
Condiciones de laminado	25°C Laminado manual	25°C Laminado manual	25°C Laminado manual	100°C Laminado con rodillos
Tratamiento previo superficial antes del laminado	Ningún tratamiento previo	Ningún tratamiento previo	Revestimiento tándem ningún tratamiento previo	Ningún tratamiento previo
Fuerza adhesiva	2,6	7,3	4,8	4,2

ES 2 381 590 T3

sobre acero (N/cm)	Delaminación	Delaminación	Delaminación	Delaminación
Deformación por cizalladura 500 g, 40°C (µm)	Delaminación	Delaminación	Delaminación	Delaminación
Resistencia a la cizalladura a 25°C, 10 N(min)	750	310	890	770
Resistencia a la cizalladura a 40°C, 10 N(min)	260	120	610	220
Resistencia a la cizalladura a 70°C, 10 N(min)	80	23	260	110
Resistencia a la cizalladura de la monocapa $t_o^S$ a 25°C/40°C/70°C (min)	resp.>10.000	2840/781/83	resp.>10.000	resp.>10.000
$P_{lámina} = 100 \cdot t_{A/B}^S / t_o^S$ 25°C/40°C/70°C(%)	<8<3<0,8	<11/15/28	<9/6/3	<8/2/1

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Cinta autoadhesiva que contiene una lámina de al menos dos capas de materia adhesiva laminadas directamente una sobre otra A y B, de manera que una o bien ambas superficies de las capas de materia adhesiva A y B son tratadas previamente química y/o físicamente antes del laminado y de manera que la resistencia a la cizalladura  $t_{A/B}^S$  de la cinta autoadhesiva a 25°C, 40°C y 70°C y para una carga ponderal de 1000 g es al menos el 80% de la resistencia a la cizalladura  $t_o^S$  de la capa adhesiva A o de la capa adhesiva B, donde  $t_o^S$  equivale a la resistencia a la cizalladura de la capa adhesiva con la menor resistencia a la cizalladura,
- donde las masas adhesivas constan de un copolímero de al menos los monómeros siguientes
- 10 c 1) 70 hasta 100% en peso de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico o bien de sus ácidos libres con la fórmula siguiente
- $$CH_2 = C(R_1)(COOR_2),$$
- donde  $R_1=H$  o  $CH_3$  y  $R_2=H$  y/o son elementos estructurales lineales, ramificados y/o cíclicos que contienen cadenas alquílicas con 1 hasta 3 átomos de C,
- 15 c 2) 0 hasta 30% en peso de monómeros insaturados olefínicamente, en particular aquellos que contienen grupos funcionales específicos o bien aquellos, que por ejemplo sirven para el ajuste de la temperatura de transición vítrea o bien de otras propiedades físicas y/o químicas de los polímeros.
- 2.** Cinta autoadhesiva conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** la resistencia a la cizalladura de la cinta autoadhesiva a 25°C, 40°C y 70°C y para una carga ponderal de 1000 g, es mayor de 10.000 min.
- 20 **3.** Cinta autoadhesiva conforme a la reivindicación 1 ó 2, **que se caracteriza por que** la cinta autoadhesiva no contiene ninguna capa de material soporte junto a la lámina.
- 4.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **que se caracteriza por que** el grosor total de la cinta autoadhesiva sin lámina separadora es como mínimo de 100µm y/o los grosores de cada una de las capas de masa adhesiva son de 5 hasta 120 µm, preferiblemente de 40 a 100 µm.
- 25 **5.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** es sometida previamente a un tratamiento físico, a la llama o en plasma o bien de tipo corona y/o químico mediante un revestimiento polar o reactivo.
- 6.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** al menos una de las superficies de materia adhesiva que va a ser laminada es sometida a un tratamiento corona antes del proceso de laminado.
- 30 **7.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** las dos capas de masa adhesiva o bien en el caso de más de dos capas de materia adhesiva laminadas una sobre otra el conjunto de capas presenta una composición idéntica.
- 8.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** las dos capas de masa adhesiva o bien en el caso de más de dos capas de materia adhesiva laminadas una sobre otra presentan al menos dos capas una composición idéntica.
- 35 **9.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** las masas adhesivas no contienen aditivos de resinas adhesivas o plastificantes.
- 10.** Cinta autoadhesiva conforme a al menos una de las reivindicaciones anteriores, **que se caracteriza por que** las masas adhesivas constan de uno o varios copolímeros, en los cuales los monómeros de acrilato son el componente principal y preferiblemente están reticulados.
- 40 **11.** Cinta autoadhesiva conforme a la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** se emplean monómeros acrílicos como monómeros c1), los ésteres de ácido metacrílico y acrílico con grupos alquilo constan de 4 hasta 14 átomos de C, preferiblemente 4 hasta 9 átomos de C.
- 45 **12.** Cinta autoadhesiva conforme a la reivindicación 1 ó 11, **que se caracteriza por que** se emplean ésteres de vinilo, éteres de vinilo, halogenuros de vinilo, compuestos de vinilo con ciclos y heterociclos aromáticos en posición alfa como monómeros c2).