

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 469**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2010** **E 10705745 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012** **EP 2403916**

54 Título: **Artículo adhesivo que comprende una capa de espuma acrílica**

30 Prioridad:

05.03.2009 EP 09154408

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

10.04.2013

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)**

**3M Center Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**WELKE, SIEGFRIED K. y
PASCHMANN, VOLKER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 469 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

Artículo adhesivo que comprende una capa de espuma acrílica.

La presente descripción se refiere a un artículo adhesivo que comprende una capa de espuma acrílica y una capa de adhesivo sensible a la presión que comprende un caucho reticulado. La descripción además se refiere a fabricar el artículo adhesivo y el uso del mismo.

Los adhesivos y las cintas se usan habitualmente para unir dos soportes para formar un material compuesto unido. Cintas adhesivas particulares incluyen aquellas que tienen una capa de espuma. Tales cintas o artículos adhesivos se usan por ejemplo en la industria del automóvil en donde se pueden emplear para unir varios componentes a la carrocería de un automóvil u otro vehículo a motor. Típicamente se usan para unir partes tales como emblemas, piezas de plástico, así como juntas de caucho a las puertas.

Ejemplos de cintas adhesivas se describen en por ejemplo en los documentos de patente WO 2008/070386, US 6.503.621 y US 4.415.615.

Mientras que están disponibles una amplia gama de adhesivos y cintas, los avances en los soportes y los requisitos de uso finales continúan impulsando la necesidad de nuevas formulaciones adhesivas y construcciones de cinta. Por ejemplo, la evolución en las pinturas y en los revestimientos sobre piezas para automóviles a las que se tienen que unir las cintas adhesivas se han demostrado particularmente desafiantes. Típicamente, estos revestimientos y pinturas tienen una baja energía superficial, lo que requiere del desarrollo de cintas adhesivas especiales. Asimismo, existe una tendencia constante en el sector del transporte y, en particular, en la industria del automóvil para reducir aún más el peso de por ejemplo los automóviles con el fin de ahorrar en el consumo de combustible. Esta tendencia está llevando al uso y aplicación de cintas adhesivas donde éstas no se habían usado previamente o a la aplicación de cintas en nuevas configuraciones que son más exigentes, por ejemplo en la tensión-deformación a la que la cinta adhesiva puede estar sometida. Además de las propiedades de comportamiento, las regulaciones medioambientales y los costes de procesado también influyen en los requisitos de la formulación del producto.

De ese modo sería deseable encontrar artículos adhesivos adicionales que tengan una o más propiedades de comportamiento mejoradas. Por ejemplo, sería deseable encontrar un artículo adhesivo que haya mejorado su comportamiento adhesivo en la adhesión a superficies de baja energía tales como, por ejemplo pintura y superficies de revestimientos de piezas de automóviles. Además, sería deseable encontrar artículos adhesivos que se puedan fabricar fácilmente de una manera económica y eficaz en costo. Aún más, sería deseable encontrar artículos adhesivos que tengan buenas propiedades medioambientales. También, serían deseable artículos adhesivos que sean compatibles con los métodos de fabricación existentes que emplean artículos adhesivos.

En un aspecto, la presente descripción proporciona un artículo adhesivo que comprende una capa de espuma con primer y segundo lados mayores y una capa de adhesivo sensible a la presión asociada con al menos uno de los lados mayores para la capa de espuma, comprendiendo dicha capa de adhesivo sensible a la presión un caucho reticulado y en donde la capa de espuma comprende un polímero acrílico obtenible por polimerización de una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres.

El término "asociado con" tal como se usa en conexión con la presente descripción significa que la capa relevante se proporciona directamente sobre la superficie o indirectamente a través de la mediación de una o más capas tales como capas de imprimación, por ejemplo.

Se ha encontrado que los artículos adhesivos muestran un buen a excelente comportamiento adhesivo. Por ejemplo, pueden proporcionar un buen o excelente comportamiento adhesivo a baja energía superficial, que incluye un buen comportamiento adhesivo al pelado a 90°, así como comportamiento bajo el ensayo de la cizalladura estática y dinámica.

En un aspecto adicional de la presente descripción, se proporciona un método para fabricar el artículo adhesivo que comprende:

(i) fabricar una capa de espuma con primer y segundo lados mayores al (a) proporcionar una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres, (b) espumar dicha composición polimerizable y (c) polimerizar dicha composición polimerizable;

(ii) aplicar una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende un caucho reticulado sobre uno o ambos dichos primer y segundo lados mayores de dicha capa de espuma para formar una capa de

adhesivo sensible a la presión; y

(iii) reticular dicho caucho reticulable.

En un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un uso del artículo adhesivo que comprende adherir el artículo adhesivo a un soporte a través de dicha capa de adhesivo sensible a la presión.

5 Las realizaciones particulares de la presente descripción se resumen como sigue:

- 10 1.- Artículo adhesivo que comprende una capa de espuma con primer y segundo lados mayores y una capa de adhesivo sensible a la presión asociada con al menos uno de los lados mayores de la capa de espuma, comprendiendo dicha capa de adhesivo sensible a la presión un caucho reticulado y en donde la capa de espuma comprende un polímero acrílico obtenible al polimerizar una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres.
- 15 2.- Artículo adhesivo según la realización 1, en donde dicha composición polimerizable comprende 83 a 97 % en peso de dichos acrilatos de alquilo, 3 a 16 % en peso de dichos monómeros polares y 0,01 a 1 % en peso de dichos monómeros multifuncionales.
- 15 3.- Artículo adhesivo según la realización 1 ó 2, en donde dicha capa de espuma comprende además un agente tixotrópico.
- 4.- Artículo adhesivo según la realización 3, en donde dicho agente tixotrópico comprende sílice de pirólisis.
- 5.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores en donde dicha capa de espuma comprende una espuma espumada.
- 20 6.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dicha capa de adhesivo sensible a la presión comprende un componente de adhesivo acrílico sensible a la presión.
- 7.- Artículo adhesivo según la realización 6, en donde dicho componente de adhesivo acrílico sensible a la presión comprende un polímero acrílico con unidades de repetición derivadas de uno o más acrilatos de alquilo con 3 a 14 átomos de carbono en el grupo alquilo y uno o más monómeros polares.
- 25 8.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dichos monómeros polares se seleccionan del grupo que consiste en ácidos acrílicos, ácido itacónico, acrilamidas, acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y combinaciones de los mismos.
- 9.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el caucho reticulado comprende un copolímero de bloques reticulado con un bloque de caucho y un bloque cristalino.
- 30 10.- Artículo adhesivo según la realización 9, en donde dicho bloque de caucho comprende un primer dieno conjugado polimerizado, un derivado hidrogenado del mismo, o combinaciones de los mismos, y en donde dicho bloque cristalino comprende un monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo.
- 35 11.- Artículo adhesivo según la realización 9 ó 10, en donde dicha capa de adhesivo sensible a la presión comprende 30 a 50 partes en peso en base al peso total de la capa de adhesivo sensible a la presión, de dicho copolímero de bloques, y de 0,1 a 10 partes en peso en base al peso total de la capa de adhesivo sensible a la presión, de dicho componente de adhesivo acrílico sensible a la presión.
- 40 12.- Artículo adhesivo según la realización 9 ó 10, en donde dicha capa de adhesivo sensible a la presión comprende 10 a 20 partes en peso en base al peso total de la capa de adhesivo sensible a la presión, de dicho copolímero de bloques, y de 40 a 60 partes en peso en base al peso total de la capa de adhesivo sensible a la presión, de dicho componente de adhesivo acrílico sensible a la presión.
- 13.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde cada uno de dicho primer y segundo lado mayor de dicho artículo adhesivo tiene asociado con ellos dicha capa de adhesivo sensible a la presión.
- 45 14.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde dicho artículo adhesivo tiene dicha capa de adhesivo sensible a la presión asociada con dicho primer lado mayor, y en donde dicho segundo lado mayor no tiene una capa de adhesivo asociada con él.
- 15.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en donde dicho artículo adhesivo tiene dicha capa de adhesivo sensible a la presión asociada con dicho primer lado mayor, y en donde dicho segundo lado mayor

tiene una capa adicional de adhesivo asociada con él.

16.- Artículo adhesivo según la realización 13, en donde dicha capa adicional de adhesivo comprende un componente de adhesivo sensible a la presión o un componente de adhesivo activable por calor.

5 17.- Artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde el espesor de dicha capa de espuma es entre 0,3 mm y 2 mm, y en donde el peso por área de dicha capa de adhesivo sensible a la presión es entre 40 g/m² y 100 g/m².

18.- El método de fabricar un artículo adhesivo como el realizado en cualquiera de las realizaciones 1 a 17, que comprende:

10 (i) fabricar una capa de espuma con primer y segundo lados mayores al (a) proporcionar una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres, (b) espumar dicha composición polimerizable y (c) polimerizar dicha composición polimerizable;

15 (ii) aplicar una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende un caucho reticulable en uno o en ambos dichos primer y segundo lados mayores de dicha capa de espuma para formar una capa de adhesivo sensible a la presión; y

(iii) reticular dicho caucho reticulable.

19.- El método según la realización 18, en donde dicha reticulación comprende exponer dicho caucho reticulable a radiación de haz de electrones.

20 20.- El método según la realización 19, en donde dicha composición de adhesivo sensible a la presión se proporciona directamente sobre dicha capa de espuma, y en donde dicho haz de electrones se enfoca a o en la proximidad de una interfaz definida entre dicha capa de espuma y dicha composición de adhesivo sensible a la presión.

25 21.- El método según cualquiera de las realizaciones 18 a 20, en donde dicha composición polimerizable comprende un iniciador UV-fotosensible, y en donde dicha composición polimerizable se expone a la luz UV.

22.- El método según cualquiera de las realizaciones 18 a 21, en donde dicha espumación se lleva a cabo antes de o simultáneamente con dicha polimerización.

23.- El método según cualquiera de las realizaciones 18 a 22, en donde dicha espumación se lleva a cabo al batir la composición polimerizable con un gas inerte.

30 24.- El uso de un artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones 1 a 17, que comprende adherir dicho artículo adhesivo a un soporte a través de dicha capa de adhesivo sensible a la presión.

25.- El uso de un artículo adhesivo según la realización 24, en donde dicho soporte tiene una superficie con una energía superficial de menos de 0,045 N/m (45 dinas/cm) y dicho artículo adhesivo se adhiere a dicha superficie a través de dicha capa de adhesivo sensible a la presión.

35 26.- El uso de un artículo adhesivo según cualquiera de las realizaciones 24 ó 25, en donde dicho artículo adhesivo comprende una capa adicional de adhesivo sobre un lado mayor opuesto al lado que comprende la capa de adhesivo sensible a la presión, y en donde dicho artículo adhesivo se adhiere a una junta de caucho a través de dicha capa adicional de adhesivo.

Definiciones:

40 En la descripción de la presente solicitud se definen los siguientes términos tal como sigue a menos que se indique lo contrario:

"acrílico" se usa para identificar monómeros y polímeros tanto acrílicos como metacrílicos.

"monómero mono-funcional" significa un monómero con sólo un grupo polimerizable.

"monómero multifuncional" significa un monómero con dos o más grupos polimerizables.

45 Cualesquiera intervalos identificados en la presente solicitud se han de entender que incluyen los puntos finales a menos que expresamente se indique lo contrario.

El término "adhesivo sensible a la presión" se usa para indicar materiales (por ejemplo, elastómeros) que son inherentemente pegajosos o bien que han sido dotados de pegajosidad con la adición de resinas de pegajosidad. Adhesivos sensibles a la presión según la presente descripción incluyen aquellos que se pueden identificar por cualquiera de los métodos conocidos para identificar los adhesivos sensibles a la presión e incluyen en particular aquellos que se pueden identificar por uno o más de los siguientes métodos. Según un primer método, los adhesivos sensibles a la presión se pueden definir por los criterios Dahlquist descritos en Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 2ª Edición, página 172 (1989) a temperaturas de uso. Este criterio define un buen adhesivo sensible a la presión como uno con un comportamiento a la fluencia en 1 segundo de más de $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{N}$ ($1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dinas}$). Alternativamente, puesto que el módulo es, en una primera aproximación, la inversa de la fluencia, los adhesivos sensibles a la presión se pueden definir como adhesivos con un módulo de menos de $1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ($1 \cdot 10^6 \text{ dinas/cm}^2$).

Otro método para identificar un adhesivo sensible a la presión es que sea enérgicamente y permanentemente pegajoso a temperatura ambiente y que se adhiera firmemente a una variedad de superficies desiguales por mero contacto sin la necesidad de más presión que la de un dedo o de la mano tal como se describe en "Glossary of Terms Used in the Pressure Sensitive Tape Industry" proporcionado por el Pressure Sensitive Tape Council, Agosto, 1985.

Otro procedimiento adecuado para identificar un adhesivo sensible a la presión es que tenga preferiblemente un módulo de almacenamiento a temperatura ambiente dentro de la zona definida por los siguientes puntos al representarlos en un gráfico del módulo en función de la frecuencia a 25 °C: un intervalo del módulo de aproximadamente $2 \cdot 10^4$ a $4 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ ($2 \cdot 10^5$ a $4 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}^2$) a una frecuencia de aproximadamente 0,1 radianes/segundo (0,017 Hz), y un intervalo de módulo de aproximadamente $2 \cdot 10^5$ a $8 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ($2 \cdot 10^6$ a $8 \cdot 10^6 \text{ dinas/cm}^2$) a una frecuencia de aproximadamente 100 radianes/segundo (17 Hz) (por ejemplo, ver las Figuras 8-16, en la página 173 del Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, D. Satas, 2ª edición, (1989)).

A continuación, se describirá la invención con más detalle con referencia a realizaciones particulares, sin embargo sin tener la intención de limitar la invención.

El artículo adhesivo comprende una capa de espuma con un polímero acrílico obtenible por polimerización de una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en el grupo alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres.

El único o más acrilatos de alquilo de la composición polimerizable son típicamente monómeros monofuncionales e incluyen en particular, éster del ácido acrílico de un alcohol no terciario en donde el grupo alquilo contiene al menos aproximadamente 3 átomos de carbono (en promedio), y preferiblemente aproximadamente 4 a aproximadamente 14 átomos de carbono (en promedio). Típicamente, los homopolímeros de tales monómeros tienen una Tg de no más de aproximadamente 0 °C. Ejemplos de clases de ésteres de ácidos acrílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acrilato de 2-metilbutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-decilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de sec-butilo, y acrilato de isononilo. Ésteres de ácidos acrílicos preferidos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de laurilo, y acrilato de 2-metilbutilo. Se pueden emplear varias combinaciones de tales monómeros. Por ejemplo, se puede usar una combinación de dos o más acrilatos de alquilo, tal como una combinación de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isooctilo.

La composición polimerizable incluye además uno o más monómeros polares, típicamente monómeros polares monofuncionales. Ejemplos de los mismos incluyen en particular monómeros ácidos, tales como monómeros de ácidos carboxílicos así como diferentes acrilamidas. Ejemplos particulares de monómeros polares incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato o metacrilato de 2-hidroxiethyl, N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama, acrilamida, metacrilamida, acrilamidas N-sustituídas y N,N-disustituídas tales como N-etil acrilamida, N-hidroxiethyl acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, N,N-dietil acrilamida, y N-etil,N-dihidroxiethyl acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y anhídrido maleico. Monómeros polares preferidos incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido itacónico, N,N-dimetil acrilamida, acrilamida, N-vinil pirrolidona y N-vinil caprolactama. Se pueden emplear varias combinaciones de estos monómeros polares, y en una realización particular se contempla una combinación de dos o más monómeros polares, tal como por ejemplo una combinación de ácido acrílico y ácido itacónico.

La composición polimerizable a partir de la que se puede derivar el polímero acrílico de la capa de espuma incluye además uno o más monómeros multifuncionales que tienen dos o más grupos insaturados etilénicamente. Ejemplos de monómeros multifuncionales incluyen, en particular monómeros acrílicos multifuncionales, pero otros monómeros multifuncionales tales como monómeros de butadieno y triazinas sustituidas, tales como compuestos del tipo vinil-halometil-s-triazina, tales como por ejemplo 2,4-bis(triclorometil)-6-p-metoxiestiril-s-triazina. Se prefieren monómeros con funcionalidad poliacrílica tales como, por ejemplo tetraacrilato de pentaeritrol, tripropilene-glicoldiacrilato,

diacrilato de 1,12-dodecanodiol. Ejemplos preferidos particulares de monómeros acrílicos multifuncionales incluyen diacrilato de 1,2 etilenglicol, diacrilato de hexanodiol y triacrilato de trimetilol propano.

5 El polímero acrílico de la capa de espuma es típicamente obtenible a partir de una composición polimerizable con una cantidad mayor de uno o más acrilatos de alquilo, por ejemplo al menos 84 % en peso (en base al peso total de los monómeros en la composición). Un intervalo típico es de 84 a 97 % en peso o de 88 a 94 % en peso. La cantidad de monómero o monómeros multifuncionales en la composición polimerizable es típicamente al menos 0,01 % en peso y puede variar por ejemplo de 0,01 % en peso a 1 % o menos en peso del peso total de los monómeros en la composición o por ejemplo de 0,1 a 0,5 % en peso. El monómero o monómeros polares están presentes típicamente en una cantidad de al menos 3 % en peso del peso total de los monómeros en la composición, siendo un intervalo ejemplar de 3 a 16 % o de 5 a 12 % en peso.

10 La composición polimerizable puede contener componentes adicionales, que incluye, en particular, un agente tixotrópico. Ejemplos de agentes tixotrópicos incluyen sílice de pirolisis. La composición polimerizable también puede contener microesferas tales como, por ejemplo, burbujas de vidrio huecas o microesferas poliméricas. Además, puede ser deseable incluir un tensioactivo en la composición polimerizable. También se pueden añadir agentes de pegajosidad, en particular agentes de pegajosidad adecuados para uso con adhesivos acrílicos. Ejemplos de los mismos incluyen en particular, ésteres de colofonia, resinas aromáticas, resinas alifáticas, terpenos y resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas.

15 La composición polimerizable también incluye típicamente un iniciador para iniciar una polimerización por radicales libres que incluye iniciadores térmicos, así como foto-iniciadores. Se prefieren los fotoiniciadores para su uso en conexión con esta descripción. Ejemplos de iniciadores se pueden encontrar en los documentos de patente de los EE.UU. de números 4.181.752 (Martens et al.), 4.833.179 (Young et al.), 5.804.610 (Hamer et al.), 5.382.451 (Johnson et al.), 4.619.979 (Kotnour et al.), 4.843.134 (Kotnour et al.), y 5.637.646 (Ellis). Un ejemplo particular incluye 2,2 dimetoxi-2-fenilacetofenona.

20 La capa de espuma del artículo adhesivo tendrá típicamente un espesor de al menos 0,3 mm, por ejemplo al menos 0,5 mm. Un intervalo de espesor típico para la capa de espuma es de 0,3 mm hasta 2 mm, por ejemplo de 0,5 mm hasta 1,5 mm o de 0,7 mm a 1,2 mm. La capa de espuma típicamente tiene una estructura de membrana celular que puede tener 15 a 85 % de huecos.

25 La capa de espuma se obtiene y produce típicamente según los métodos descritos en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.415.615. El proceso comprende típicamente espumar a partir de la composición polimerizable, revestir la espuma sobre un soporte tal como por ejemplo un revestimiento de liberación y polimerizar la composición polimerizable.

30 La espumación se consigue convenientemente al batir un gas en la composición polimerizable. Gases espumantes útiles son típicamente inertes e incluyen nitrógeno gas o dióxido de carbono. En una realización particular, los monómeros de la composición polimerizable se pueden polimerizar parcialmente antes de la espumación a fin de lograr una viscosidad deseable para la etapa de espumación. Viscosidades útiles para espumar una composición son típicamente entre 1 Pa·s (1.000 cps) y 40 Pa·s (40.000 cps). La viscosidad se selecciona típicamente a fin de lograr una uniformidad deseada de células. Por ejemplo, por encima de 5 Pa·s (5.000 cps), se obtendrá típicamente una elevada uniformidad en las células.

35 Adicionalmente y como alternativa al uso de la prepolimerización para conseguir una viscosidad deseada, se puede usar un agente tixotrópico tal como sílice de pirolisis. En tal caso, la polimerización se puede llevar a cabo en una única etapa.

40 La polimerización de la composición polimerizable se puede llevar a cabo por activación por calor, pero es preferiblemente que sea fotoiniciada y por lo tanto la composición polimerizable típicamente contendrá un fotoiniciador. Típicamente, la fotoiniciación se lleva a cabo mediante irradiación con UV y se usará un iniciador UV. Si la polimerización se lleva a cabo en dos etapas (en el caso de pre-polimerización para permitir una viscosidad adecuada tal como se describió anteriormente), la cantidad de fotoiniciador usado inicialmente puede ser suficiente para permitir la iniciación de la polimerización adicional. Típicamente, sin embargo, se puede desear una adición adicional de fotoiniciador para iniciar la polimerización adicional después de la espumación.

45 Cuando la polimerización se efectúa mediante radiación ultravioleta, el revestimiento polimerizable se protege preferiblemente del aire por una cubierta de película de plástico que es bastante transparente a la radiación ultravioleta y que tiene una superficie de baja adherencia. Es muy útil una película de polietileno tereftalato orientado bi-axialmente que es aproximadamente 75 % transparente a la radiación ultravioleta. Si el soporte subyacente tiene también una superficie de baja adherencia, tanto el soporte como la película de plástico transparente se pueden quitar para que la membrana de adhesivo celular se pueda usar para montar objetos. Para tal uso, la membrana celular se puede reforzar mediante una red del tipo tejido para evitar que se distorsione si se va a quitar del soporte y de la capa transparente antes de ser aplicada.

Si en lugar de cubrir el revestimiento polimerizable, la polimerización se lleva a cabo en una atmósfera inerte, el contenido de oxígeno permisible de la atmósfera inerte se puede aumentar al mezclar en la composición polimerizable un compuesto de estaño oxidable tal como se muestra en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.303.485 (Levens), que también muestra que haciéndolo de ese modo se pueden polimerizar revestimientos gruesos en presencia de aire.

Independientemente del proceso por el que se crea la estructura celular de la membrana adhesiva, se prefiere incluir un tensioactivo en la composición, preferiblemente una silicona o un compuesto químico de flúor que se sabe que es útil para espumar líquidos orgánicos que tienen baja tensión superficial. Haciéndolo de este modo, se pueden producir espumas con membranas adhesivas celulares de buena uniformidad, en donde las células tienen un diámetro promedio en el intervalo de 0,05 a 0,3 mm. Típicamente, el 90% de las células de la membrana adhesiva varían en tamaño de no más de 2:1, pero algunas de las membranas adhesivas se han caracterizado por variaciones significativas en el tamaño de las células.

En uno o en ambos lados mayores opuestos de la capa de espuma se proporciona una capa de adhesivo sensible a la presión (también llamada capa de piel) que comprende un caucho reticulado. El caucho reticulado se puede obtener a partir de la reticulación, típicamente a través de un haz de electrones, de un copolímero de bloques reticulado que tiene un bloque de caucho y un bloque cristalino. Generalmente, un bloque de caucho muestra una temperatura de transición vítrea (T_g) de menos de la temperatura ambiente. En algunas realizaciones, la T_g del bloque de caucho es menos de aproximadamente 0 °C, o incluso menos de aproximadamente -10 °C. En algunas realizaciones, la T_g del bloque de caucho es menos de aproximadamente -40 °C, o incluso menos de aproximadamente -60 °C.

Generalmente, un bloque cristalino muestra una T_g de más de la temperatura ambiente. En algunas realizaciones, la T_g del bloque cristalino es al menos aproximadamente 40 °C, al menos aproximadamente 60 °C, al menos aproximadamente 80 °C, o incluso al menos aproximadamente 100 °C.

Un copolímero de bloques adecuado incluye uno o más bloques de caucho, R, y uno o más bloques cristalinos, G. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques comprende al menos tres bloques cristalinos. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques comprende, inclusive, entre tres y cinco bloques cristalinos. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques comprende cuatro bloques cristalinos.

En algunas realizaciones, el copolímero de bloques es un copolímero de bloques multi-brazo con la fórmula general Q_n-Y , en donde Q representa un brazo del copolímero de bloques multi-brazo, n representa el número de brazos y es un número entero de al menos 3; e Y es el residuo de un agente de acoplamiento multifuncional. Cada brazo, Q, independientemente tiene la fórmula R-G, en donde G representa el bloque cristalino; y R representa el bloque de caucho.

En algunas realizaciones, el bloque de caucho comprende un dieno conjugado polimerizado, un derivado hidrogenado de un dieno conjugado polimerizado, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los dienos conjugados comprenden 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de dienos conjugados incluyen butadieno, isopreno, etilbutadieno, fenilbutadieno, piperileno, pentadieno, hexadieno, etilhexadieno, y dimetilbutadieno. Los dienos conjugados polimerizados se pueden usar individualmente o como copolímeros con otro. En algunas realizaciones, el dieno conjugado se selecciona del grupo que consiste en isopreno, butadieno, copolímeros de etileno-butadieno, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, al menos un bloque cristalino comprende un monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo polimerizado. En algunas realizaciones, ambos bloques cristalinos de un copolímero tribloque comprenden un monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo polimerizado. En algunas realizaciones, los monómeros de compuesto aromático sustituido con monovinilo comprenden 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros de compuesto aromático sustituido con monovinilo incluyen estireno, vinil piridina, vinil tolueno, alfa-metil estireno, metil estireno, dimetil estireno, etil estireno, dietil estireno, t-butil estireno, di-n-butil estireno, isopropil estireno, otros estirenos alquilados, análogos de estireno y homólogos de estireno. En algunas realizaciones, el monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo se selecciona del grupo que consiste en estireno, monómeros o mezclas de monómeros estireno-compatibles, y combinaciones de los mismos.

Como se usa en la presente invención, "monómeros o mezclas de monómeros estireno-compatibles" se refiere a un monómero o a una mezcla de monómeros, que pueden ser polimerizados o copolimerizados, que preferentemente se asocian con poliestireno o con los bloques finales de poliestireno de un copolímero de bloques. La compatibilidad puede surgir de la copolimerización real con estireno monómero; de la solubilidad del monómero o de la mezcla compatible, o del monómero o de la mezcla polimerizada en la fase de poliestireno durante el procesado por fusión en caliente o en disolvente; o de la asociación del monómero o de la mezcla con la fase de rica en estireno dominante que permanece después del procesado.

En la fórmula general para algunos copolímeros de bloques multi-brazo de la presente descripción, Q_n-Y , n

representa el número de brazos y es un número entero de al menos 3, es decir, el copolímero de bloques multi-brazo es un copolímero de bloques en estrella. En algunas realizaciones, n varía de 3-10. En algunas realizaciones, n varía de 3-5. En algunas realizaciones, n es 4. En algunas realizaciones, n es igual a 6 o más.

5 En algunas realizaciones, el primer copolímero de bloques es un copolímero de bloques polimodal. Tal como se usa en la presente invención, el término "polimodal" significa que el copolímero comprende bloques cristalinos con al menos dos pesos moleculares diferentes. Tal copolímero de bloques también se puede caracterizar por tener al menos un bloque cristalino de "alto" peso molecular, y al menos un bloque cristalino de "bajo" peso molecular, en donde los términos alto y bajo se usan uno con relación al otro. En algunas realizaciones, la relación del peso molecular promedio en número del bloque cristalino de alto peso molecular, $(Mn)_H$, al peso molecular promedio en número del bloque cristalino de bajo peso molecular, $(Mn)_L$, es al menos aproximadamente 1,25.

10 En algunas realizaciones, $(Mn)_H$ varía de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000 g/mol. En algunas realizaciones, $(Mn)_H$ es al menos aproximadamente 8.000, y en algunas realizaciones al menos aproximadamente 10.000. En algunas realizaciones, $(Mn)_H$ no es mayor de aproximadamente 35.000 g/mol. En algunas realizaciones, $(Mn)_L$ varía de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000 g/mol. En algunas realizaciones, $(Mn)_L$ es al menos aproximadamente 2.000, y, en algunas realizaciones, al menos aproximadamente 4.000. En algunas realizaciones, $(Mn)_L$ es menor de aproximadamente 9.000 g/mol, y, en algunas realizaciones, menos de aproximadamente 8.000 g/mol.

15 En algunas realizaciones, el primer copolímero de bloques es un copolímero de bloques asimétrico. Tal como se usa en la presente invención, el término "asimétrico" significa que los brazos del copolímero de bloques no son todos idénticos. Generalmente, un copolímero de bloques polimodal es un copolímero de bloques asimétrico (es decir, un copolímero de bloques asimétrico polimodal) en donde no todos los brazos de un copolímero de bloques polimodal son idénticos, puesto que los pesos moleculares de los bloques cristalinos no son todos iguales. En algunas realizaciones, los copolímeros de bloques de la presente descripción son copolímeros de bloques asimétricos, polimodales. Los métodos de fabricación de copolímeros de bloques asimétricos, polimodales se describen en, por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. de número 5.296.547.

20 Generalmente, el agente de acoplamiento multifuncional puede ser cualquier agente de acoplamiento de polialqueno u otro material conocido por tener grupos funcionales que puedan reaccionar con los carbaniones del polímero activo para formar los polímeros reticulados. El agente de acoplamiento de polialqueno puede ser alifático, aromático o heterocíclico. Ejemplos de agentes de acoplamiento de polialqueno alifático incluyen acetilenos de polivinilo y polialquilo, diacetilenos, fosfatos, fosfitos, y dimetacrilatos (por ejemplo, dimetacrilato de etileno). Ejemplos de agentes de acoplamiento de polialqueno aromático incluyen polivinil benceno, polivinil tolueno, polivinil xileno, polivinil antraceno, polivinil naftaleno, y divinildureno. Ejemplos de grupos polivinilo incluyen grupo divinilo, trivinilo, y tetravinilo. En algunas realizaciones, se puede usar divinil benceno (DVB, del inglés divinylbenzene), y puede incluir o-divinil benceno, m-divinil benceno, p-divinil benceno, y mezclas de los mismos. Ejemplos de agentes de acoplamiento de polialqueno heterocíclico incluyen divinil piridina, divinil tiofeno. Otros ejemplos de agentes de acoplamiento multifuncionales incluyen haluros de silicio, poliepóxidos, poliisocianatos, policetonas, polianhídridos, y ésteres de ácidos dicarboxílicos.

25 Aún más, el caucho reticulado de la capa de adhesivo sensible a la presión se puede obtener a partir de la reticulación de un copolímero de bloques lineal de la fórmula

40
$$R - (G)_m$$

en donde R representa un bloque de caucho, G representa un bloque cristalino, y m, el número de bloques cristalinos, es 1 ó 2. En algunas realizaciones, m es uno, y el copolímero de bloques lineal es un copolímero dibloque que comprende un bloque de caucho y un bloque cristalino. En algunas realizaciones, m es dos, y el copolímero de bloques lineal comprende dos bloques finales cristalinos y un bloque intermedio de caucho, es decir, el copolímero de bloques lineal es un copolímero tribloque.

45 En algunas realizaciones, el bloque de caucho del copolímero de bloques lineal comprende un dieno conjugado polimerizado, un derivado hidrogenado del mismo, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los dienos conjugados comprenden 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de dienos conjugados útiles en el segundo copolímero de bloques incluyen cualquiera de los dienos conjugados ejemplares descritos anteriormente.

50 En algunas realizaciones, al menos un bloque cristalino, y en algunas realizaciones, cada bloque cristalino del copolímero de bloques lineal comprende un monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo polimerizado. En algunas realizaciones, los monómeros de compuesto aromático sustituido con monovinilo comprenden 8 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros de compuesto aromático sustituido con monovinilo polimerizados útiles en el segundo copolímero de bloques incluyen cualquiera del monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo polimerizado ejemplar, tal como se describe anteriormente.

55

- 5 En una realización particular, se usa una mezcla del copolímero de bloques lineal y el anteriormente mencionado y descrito copolímero de bloques multi-brazo para obtener el caucho reticulado de la capa de adhesivo sensible a la presión. En algunas realizaciones, la relación de copolímeros de bloques multi-brazo a copolímeros de bloques lineales varía de 1,5:1 a 9,1. En algunas realizaciones, la relación de copolímeros de bloques multi-brazo a copolímeros de bloques lineales es al menos 1,85:1, o incluso al menos 3:1. En algunas realizaciones, la relación de copolímeros de bloques multi-brazo a copolímeros de bloques lineales no es mayor de 5,7:1, o incluso no mayor de 4:1.
- 10 La capa de adhesivo sensible a la presión en una realización particular incluye además uno o más agentes de pegajosidad y, opcionalmente, uno o más plastificantes. Generalmente, se selecciona un agente de pegajosidad para que sea compatible con un bloque de caucho de un copolímero de bloques de modo que se pueda usar para obtener el caucho reticulado. Como se usa en la presente invención, un agente de pegajosidad es "compatible" con un bloque si es miscible con dicho bloque. Generalmente, la miscibilidad de un agente de pegajosidad con un bloque se puede determinar midiendo el efecto del agente de pegajosidad en la Tg de dicho bloque. Si un agente de pegajosidad es miscible con un bloque, este agente va a alterar (por ejemplo, aumentar) la Tg de dicho bloque.
- 15 Un agente de pegajosidad es "fundamentalmente compatible" con un bloque si este agente es al menos miscible con dicho bloque, aunque también puede ser miscible con otros bloques. Por ejemplo, un agente de pegajosidad que es fundamentalmente compatible con un bloque de caucho será miscible con el bloque de caucho, pero también puede ser miscible con un bloque cristalino.
- 20 Generalmente, las resinas con parámetros de solubilidad relativamente bajos tienden a asociarse con los bloques de caucho; sin embargo, su solubilidad en los bloques cristalinos tiende a aumentar a medida que se reducen los pesos moleculares o los puntos de reblandecimiento de estas resinas. Ejemplos de agentes de pegajosidad que son fundamentalmente compatibles con los bloques de caucho incluyen terpenos poliméricos, terpenos heterofuncionales, resinas de cumarona-indeno, ésteres de ácidos de colofonia, ésteres de ácidos de colofonia desproporcionados, ácidos de colofonia hidrogenados, resinas alifáticas C5, resinas aromáticas hidrogenadas C9,
- 25 resinas alifáticas/aromáticas C5/C9, resinas de dicitopentadieno, resinas de hidrocarburos hidrogenados derivados de C5/C9 y precursores de dicitopentadieno, resinas de monómero de estireno hidrogenado, y mezclas de las mismas.
- 30 En realizaciones particulares, un primer agente de pegajosidad de alta Tg con una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 60 grados Celsius (°C). Como se usa en la presente invención, los términos " agente de pegajosidad de alta temperatura de transición vítrea" y " agente de pegajosidad de alta Tg" se refieren a un agente de pegajosidad con una temperatura de transición vítrea de al menos 60 °C. En algunas realizaciones, el primer agente de pegajosidad de alta Tg tiene una Tg de al menos 65 °C, o incluso al menos 70 °C. En algunas realizaciones, el primer agente de pegajosidad de alta Tg tiene un punto de reblandecimiento de al menos aproximadamente 115 °C, y, en algunas realizaciones, al menos aproximadamente 120 °C.
- 35 En algunas realizaciones, las composiciones de adhesivo de copolímero de bloques incluyen un segundo agente de pegajosidad de alta Tg que es fundamentalmente compatible con el(los) bloque(s) cristalino(s) del copolímero de bloques multi-brazo y, opcionalmente, con el(los) bloque(s) cristalino(s) del copolímero de bloques lineal. Generalmente, un agente de pegajosidad que es fundamentalmente compatible con un bloque cristalino es miscible con el bloque cristalino y puede ser miscible con un bloque de caucho.
- 40 Generalmente, las resinas con parámetros de solubilidad relativamente altos tienden a asociarse con los bloques cristalinos; sin embargo, su solubilidad en los bloques de caucho tiende a aumentar a medida que se reducen los pesos moleculares o los puntos de reblandecimiento de estas resinas. Ejemplos de agentes de pegajosidad que son fundamentalmente compatibles con los bloques cristalinos incluyen resinas cumarona-indeno, resinas de colofonia, ésteres de ácidos de colofonia, ésteres de ácidos de colofonia desproporcionados, compuestos aromáticos C9, alfa-
- 45 metil estireno, hidrocarburos alifáticos aromático-modificados de C9/C5, y mezclas de los mismos.
- 50 En algunas realizaciones, la capa de adhesivo sensible a la presión comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un agente de pegajosidad de baja Tg, un plastificante, y combinaciones de los mismos. Tal como se usa en la presente invención, el término "agente de pegajosidad de baja temperatura de transición vítrea" se refiere a un agente de pegajosidad con una temperatura de transición vítrea de menos de 60 °C. Ejemplos de agentes de pegajosidad de baja Tg incluyen polibutenos.
- 55 Generalmente, un plastificante es compatible con uno o más bloques del copolímero de bloques lineal, y/o con uno o más bloques del copolímero de bloques multi-brazo. Generalmente, un plastificante que es compatible con un bloque será miscible con dicho bloque y reducirá la Tg de dicho bloque. Ejemplos de plastificantes incluyen aceites nafténicos, resinas líquidas de polibuteno, resinas de poliisobutileno, y polímeros líquidos de isopreno.
- En algunas realizaciones, la relación de la cantidad total de agentes de pegajosidad de alta temperatura de transición vítrea a copolímeros de bloques varía de 0,8:1 a 1,25:1. En algunas realizaciones, la relación de la

cantidad total de agentes de pegajosidad de alta Tg a copolímeros de bloques es al menos 0,85:1, o incluso al menos 0,9:1. En algunas realizaciones, la relación de la cantidad total de agentes de pegajosidad de alta Tg a copolímeros de bloques no es mayor de 1,15:1, o incluso no mayor de 1,1 a 1.

5 En algunas realizaciones, la relación de bloque de caucho compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg a bloque cristalino compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg varía de 1:1 a 9:1. En algunas realizaciones, la relación de bloque de caucho compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg a bloque cristalino compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg es al menos 1,25:1, o incluso al menos 1,5:1. En algunas realizaciones, la relación de bloque de caucho compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg a bloque cristalino compatible con el agente de pegajosidad de alta Tg es no mayor de 4:1, o incluso no mayor de 3:1.

10 En una realización particularmente preferida, la capa de adhesivo sensible a la presión también incluye un componente de adhesivo acrílico sensible a la presión. Típicamente, la capa de adhesivo sensible a la presión comprende al menos aproximadamente 0,1 partes, en algunas realizaciones, al menos aproximadamente 0,5 partes, al menos aproximadamente 1 parte, o incluso al menos aproximadamente 2 partes de un componente de adhesivo acrílico sensible a la presión.

15 En una realización particular, la capa de adhesivo sensible a la presión comprende no más de aproximadamente 10 partes, en algunas realizaciones, no más de aproximadamente 8 partes, no más de aproximadamente 5 partes, o incluso no más de aproximadamente 4 partes del componente de adhesivo acrílico sensible a la presión. La cantidad de copolímero de bloques reticulado estará típicamente entre 30 y 60 ó entre 30 y 50 partes en peso del peso total de la capa de adhesivo sensible a la presión.

20 En otra realización, el componente de adhesivo acrílico sensible a la presión puede estar comprendido en la capa de adhesivo sensible a la presión en una cantidad de entre 40 y 60 partes en peso. En esta realización, la cantidad de copolímero de bloques reticulado estará típicamente entre 10 y 20 partes en peso del peso de la capa de adhesivo sensible a la presión

25 Típicamente, el componente de adhesivo acrílico sensible a la presión de la capa de adhesivo sensible a la presión es un polímero acrílico derivado de uno o más ésteres acrílicos de un alcohol de alquilo no terciario que contiene de 3 a 14 átomos de carbono. Ejemplos de ésteres de ácidos acrílicos incluyen acrilato de isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de ésteres del ácido metacrílico incluyen los análogos del metacrilato de estos ésteres del ácido acrílico. Típicamente, el polímero acrílico comprenderá adicionalmente una o más unidades derivadas de un monómero polar tal como por ejemplo se ha descrito anteriormente.

30 En algunas realizaciones, el polímero acrílico comprende al menos aproximadamente 70 partes, en algunas realizaciones, al menos aproximadamente 80 partes, al menos aproximadamente 90 partes, al menos aproximadamente 95 partes, o incluso aproximadamente 100 partes de al menos un éster metacrílico o acrílico de un alcohol de alquilo no terciario. En algunas realizaciones, el polímero acrílico comprende no más de aproximadamente 30 partes, en algunas realizaciones, no más de aproximadamente 20 partes, no más de aproximadamente 10 partes, no más de aproximadamente 5 partes, e incluso no más de 1 parte de al menos un monómero polar copolimerizado. En algunas realizaciones, la composición de adhesivo acrílico no incluye un monómero polar copolimerizado.

35 En algunas realizaciones, la relación de la combinación de los copolímeros de bloques y los agentes de pegajosidad de alta Tg a componente de adhesivo acrílico sensible a la presión es al menos 8,3:1. En algunas realizaciones, la relación de la combinación de los copolímeros de bloques y los agentes de pegajosidad de alta Tg a componente de adhesivo acrílico sensible a la presión es de al menos 12,5:1, al menos 22:1, al menos 90:1, o incluso al menos 180:1.

40 En algunas realizaciones, la relación de la combinación de los copolímeros de bloques, agentes de pegajosidad de alta Tg, y componente de adhesivo acrílico sensible a la presión a plastificante líquido varía de 32:1 a 10:1. En algunas realizaciones, la relación de la combinación de copolímeros de bloques, agentes de pegajosidad de alta Tg y componente de adhesivo acrílico sensible a la presión a plastificante líquido no es mayor de 25:1, o incluso no mayor de 20:1. En algunas realizaciones, la relación de la combinación de los copolímeros de bloques, agentes de pegajosidad de alta Tg, y componente de adhesivo acrílico sensible a la presión a plastificante líquido es al menos

45 12,5:1.

50 Las composiciones de adhesivo sensible a la presión para proporcionar la capa de adhesivo sensible a la presión sobre la capa de espuma se pueden hacer usando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden hacer disolviendo copolímeros de bloques, agentes de pegajosidad adecuados, cualquier plastificante(s), y cualesquiera otros aditivos que incluyen un componente de adhesivo acrílico sensible a la presión en un disolvente adecuado, y revestir sobre un revestimiento de liberación o directamente sobre la capa de espuma usando medios

55 convencionales (por ejemplo, revestimiento por cuchillas, revestimiento por rodillos, revestimiento por grabado,

5 revestimiento por varillas, revestimiento por cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento por cuchilla de
 10 aire). En algunas realizaciones, la composición de adhesivo sensible a la presión de la capa de adhesivo sensible a
 la presión se prepara en un proceso sustancialmente libre de disolvente (es decir, el adhesivo no contiene más de
 5 aproximadamente 20 % en peso de disolvente, en algunas realizaciones, no más de aproximadamente 10 % en
 peso de disolvente y, en algunas realizaciones, no más de aproximadamente 5 % en peso de disolvente, en algunas
 realizaciones, no más de 1 % en peso de disolvente, o incluso no más de cantidades traza de disolvente (es decir,
 esencialmente sin disolvente). Tales procesos sustancialmente libres de disolvente son conocidos e incluyen, por
 ejemplo, formular la composición por calandrado o molienda por rodillos, y extrudir (por ejemplo, tornillo único, doble
 10 tornillo, tornillo de disco, tornillo único de movimiento alternativo, tornillo único de pasador de cilindro, etc.). Un
 equipo disponible comercialmente tal como las mezcladoras internas BRABENDER o BANBURY también están
 disponibles para mezclar por lotes las composiciones adhesivas. Después de formular la composición, el adhesivo
 se puede revestir a través de una boquilla en una forma deseada, tal como una capa de adhesivo, o se puede
 recoger para su conformado en un momento posterior. En una realización particular, la composición de adhesivo
 15 sensible a la presión se puede extrudir sobre la capa de espuma o se puede extrudir sobre un revestimiento de
 liberación y, entonces laminar posteriormente sobre la capa de espuma.

La capa de adhesivo sensible a la presión se aplica típicamente sobre la capa de espuma a un peso por área de
 entre 40 y 100 g/m².

20 Según el método de fabricación del artículo adhesivo, se reticula el caucho reticulable, por ejemplo uno o más
 copolímeros de bloques reticulables tal como se ha descrito anteriormente, de la capa sensible a la presión. En una
 realización particular, el caucho reticulable se reticula al someter la capa de adhesivo sensible a la presión sobre la
 capa de espuma a irradiación por haz de electrones. Típicamente, la irradiación por haz de electrones se lleva a
 cabo con un voltaje de aceleración de entre 100 y 300 keV y una dosis de 2 a 9 MRad. En una realización particular
 la irradiación por haz de electrones se centra en la interfaz de la capa de adhesivo sensible a la presión y de la capa
 25 de espuma. En otra realización, el foco del haz de electrones puede estar en la proximidad de la interfaz, por
 ejemplo dentro de aproximadamente 10 y 30 micrómetros de la interfaz, con el foco en la capa de espuma o en la
 capa de adhesivo sensible a la presión.

Cuando se proporciona la composición de adhesivo sensible a la presión con un caucho reticulable sobre ambos
 lados mayores opuestos de la capa de espuma, típicamente se prefiere irradiar a dicho laminado desde ambos lados
 mayores opuestos de una forma secuencial simultánea.

30 En otra realización, se puede proporcionar la capa de adhesivo sensible a la presión con un caucho reticulado sobre
 sólo uno de los lados mayores de la capa de espuma. El otro lado mayor se puede dejar sin una capa adicional de
 adhesivo como la capa de espuma según la presente descripción que tendrá típicamente útiles características
 adhesivas sensibles a la presión. En una realización alternativa, se puede proporcionar una capa adicional de
 adhesivo sobre el lado mayor opuesto al lado mayor con la capa de adhesivo sensible a la presión con el caucho
 35 reticulado. Tal capa adicional de adhesivo puede incluir cualquier adhesivo común sensible a la presión que incluyen
 capas de adhesivo acrílico sensible a la presión, adhesivos en base a silicona, adhesivos en base a poliuretano, poli-
 alfa olefinas y similares.

40 En otra realización adicional, una capa adicional de adhesivo proporcionada sobre el lado mayor opuesto puede
 incluir una capa de adhesivo activable por calor. Con la capa de adhesivo activable por calor se entiende un
 adhesivo que requiere calentamiento con el fin desarrollar su máxima fuerza de unión en la unión a un soporte. Un
 adhesivo activable por calor puede o no puede tener útiles propiedades adhesivas sensibles a la presión a
 temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Típicamente, un adhesivo activable por calor para su uso con la
 presente descripción se basa en un polímero termoplástico tal como por ejemplo una película de un copolímero de
 etileno y propileno, poliuretano termoplástico que puede ser pegajoso o no.

45 Los artículos adhesivos en conexión con la presente descripción se pueden usar para unirse a un soporte. Por lo
 tanto, la capa de adhesivo sensible a la presión del artículo adhesivo se usa para unir el artículo a un soporte
 deseado. En una realización particular, dicho soporte puede tener una baja energía superficial, por ejemplo de
 menos de 0,045 N/m (45 dinas/cm) o menos de 0,040 N/m (40 dinas/cm) ó 0,035 N/m (35 dinas/cm) o menos.

50 Los artículos adhesivos son especialmente adecuados para unir varios componentes que incluyen por ejemplo,
 emblemas, molduras de carrocería de plástico y juntas de caucho a una carrocería de un vehículo a motor, en
 particular de un automóvil. Por ejemplo, en una realización, el artículo adhesivo se puede unir a través de su
 adhesivo sensible a la presión con un caucho reticulado a la carrocería de un automóvil. Una moldura de plástico,
 emblema, y similares se pueden adherir al artículo adhesivo sobre el lado mayor opuesto que puede o no puede
 55 contener una capa adicional de adhesivo de piel. Generalmente, el emblema, la moldura de plástico o la junta
 primero se unen al artículo adhesivo, y el conjunto resultante se puede entonces unir al vehículo a motor, en
 particular al automóvil.

5 En otra realización, el artículo adhesivo puede estar unido sobre el lado mayor opuesto al lado mayor con la capa de adhesivo sensible a la presión que comprende el caucho reticulado a una junta de caucho. Tal junta de caucho puede estar directamente unida a la capa de espuma del artículo adhesivo pero está típicamente unida a la misma a través de una capa adicional de adhesivo de piel que se proporciona sobre la capa de espuma. En una realización, tal capa de adhesivo de piel puede ser un adhesivo sensible a la presión y en otra realización, la capa de adhesivo de piel comprende un adhesivo activable por calor.

Artículos adhesivos provistos con una junta de caucho tal como se describen en el párrafo anterior se pueden aplicar fácilmente a por ejemplo una puerta de un automóvil, para de ese modo proporcionar una junta de puerta.

10 La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las partes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Métodos de ensayo:

Ensayo de cizalladura dinámica:

15 Se empleó una versión modificada de la norma ISO 4587:2003.

La cinta a ensayar se aplicó con su lado específico al soporte de acero pintado. Sobre el lado opuesto de la cinta se aplicó un cupón de aluminio (50 mm x 25 mm x 1 mm).

El área de la cinta unida es de 1,27 cm x 2,54 cm aplicada horizontalmente.

20 Los paneles de acero pintados empleados en este método de ensayo se obtuvieron de un proveedor mencionado en una sección aparte de más abajo. Una descripción básica acerca de las pinturas también se proporciona en la sección aparte de más abajo.

La Pintura A y la Pintura B se limpiaron frotando con un tejido saturado en n-heptano. La Pintura C se limpió frotando con un tejido saturado con una mezcla 1:1 en volumen de agua e isopropanol. Para el ensayo, los soportes de panel de acero pintado se cortaron en cupones (50 mm x 30 mm x 1 mm).

25 Los cupones de aluminio se sometieron a una ligera abrasión con un estropajo de fregar Scotchbrite™ número 7447™ (disponible de 3M Company) seguido de limpieza/frotado con un tejido saturado con metil-etil-cetona, y finalmente se limpiaron frotando con un tejido saturado con una mezcla 1:1 en volumen de agua e isopropanol.

30 Los ensamblajes se prepararon aplicando primero el lado del cupón de aluminio tratado sobre el lado de la superficie de la cinta expuesta, cortada en un área de 1,27 cm x 2,54 cm. A continuación, se retira el revestimiento desde el lado opuesto del área de la cinta específica y se aplica el cupón de panel de acero pintado limpio a esta superficie de la cinta, usando un rodillo de 6,8 kg haciéndolo rodar sobre la muestra de ensayo dos veces con una velocidad de 300 mm/min. Después de un tiempo de contacto de 20 min, 24 horas ó 72 horas se lleva a cabo el ensayo de resistencia a la cizalladura dinámica con una velocidad de la mordaza de 10 mm/min ó 50 mm/min. El ensayo se repitió con 3 tres muestras de ensayo repetidas, y se obtuvo el valor medio.

35 Ensayo de adhesión por pelado a 90°:

Se midió la adhesión por pelado a 90° a 300 mm/min según el método de ensayo número 2 de la Federation Internationale des Fabricants Europeens et Transformateurs d'Adhesifs et Thermocollants sur Papiers et autres Supports (FINAT) con las siguientes excepciones:

40 Se permitió un tiempo de contacto de 20 min, 24 horas y/o 72 horas para la capa de adhesivo sensible a la presión de la presente descripción sobre los soportes antes del ensayo, tal como se indica en la tabla mostrada más abajo.

La anchura de las cintas del ensayo era 1,27 cm en lugar de 2,5 cm tal como se requiere por el ensayo de FINAT.

Una tira de aluminio de 150 µm de espesor anodizada sobre un lado y con una anchura de 1,6 cm se aplica a mano con el lado anodizado hacia el lado específico de la cinta a ensayar para formar un soporte no extensible.

45 Se usó un rodillo de 6,8 kg para aplicar la cinta a ensayar al soporte en lugar de uno de 2 kg tal como se requiere por el método. El rodillo de 6,8 kg se hizo rodar dos veces sobre la muestra de ensayo con una velocidad de 300 mm/min.

Los soportes empleados eran paneles de acero pintados obtenidos de un proveedor mencionado en una sección

aparte de más abajo. También se proporciona una descripción básica acerca de las pinturas en esa sección aparte de más abajo. La Pintura A y la Pintura B se limpiaron frotando con un tejido saturado en n-heptano. La Pintura C se limpió frotando con un tejido saturado con una mezcla 1:1 en volumen de agua e isopropanol.

Los resultados se recogieron en N/cm en lugar de N/2,5 cm tal como se requiere por el método.

5 Ensayo de cizalladura estática a temperaturas elevadas:

Se llevó a cabo un ensayo estándar de cizalladura estática a temperatura elevada según el Pressure Sensitive Tape Council (Chicago, III./USA) PSTC - 107 (Procedimiento G). En ensayo se desarrolló a 90 °C en lugar de 49 °C (120 °F) tal como se requiere por el método. Los soportes empleados eran paneles de acero pintados obtenidos de un proveedor mencionado en una sección aparte de más abajo. También se proporciona una descripción básica acerca de las pinturas en esa sección aparte de más abajo. La Pintura A y la Pintura B se limpiaron frotando con un tejido saturado en n-heptano. La Pintura C se limpió frotando con un tejido saturado con una mezcla 1:1 en volumen de agua e isopropanol.

El área de la muestra unida era 2,54 cm en la dirección vertical por 1,27 cm en la dirección de la anchura (en lugar de 1,27 cm x 1,27 cm tal como se requiere por el método). Al lado de la cinta opuesto al lado que se aplica con su lado específico al soporte pintado, se aplica un tira de aluminio de 150 µm de espesor superponiendo el área de la cinta para proporcionar un medio de un peso de carga tal como se describe en PSTC-7. Esta tira de aluminio tiene una anchura de 1,6 cm y está anodizada en un lado. Este lado de la tira de aluminio anodizado se debe aplicar primero al área de la cinta. A continuación, se usó un rodillo de 6,8 kg para aplicar el lado específico del área de la cinta a ensayar al panel de soporte pintado. El rodillo se hizo rodar dos veces sobre la muestra de ensayo con una velocidad de 300 mm/min. Después de un tiempo de contacto de 24 horas se colgaron las muestras de ensayo en el soporte de cizalladura a temperatura elevada. El soporte de cizalladura con la muestra de ensayo se colocó en un horno de aire forzado mantenido a la temperatura elevada (90 °C) durante 10 min para acondicionarla y luego se colgó la carga de 750 g (en vez de 1 kg tal como se requiere por el método) desde extremo de la tira de aluminio unida al área de la cinta a ensayar. Se registró el tiempo en minutos hasta el fallo de la unión adhesiva. Después de transcurrir 10.000 min del tiempo desde que se cuelga la carga se detuvo el ensayo.

Descripción de los paneles de metal pintados usados como soportes en los ensayos mencionados anteriormente:

Pintura A:

Revestimiento de polvo acrílico 1K, generación 9, pintura de automoción, revestida sobre placas de acero, obtenido de DuPont Performance Coatings GmbH & Co.KG, Wuppertal.

30 Pintura B:

Revestimiento de polvo acrílico 1K, generación 8, pintura de automoción, revestida sobre placas de acero, obtenido de DuPont Performance Coatings GmbH & Co.KG, Wuppertal.

Pintura C:

35 Revestimiento transparente 2K, pintura de automoción que contiene nanopartículas, revestida sobre placas de acero, obtenido de PPG Industries Lacke GmbH, Ingersheim.

Materiales usados en los ejemplos:

Tabla 1: Resumen de los materiales

Abreviatura	Nombre	Fuente
AA	Ácido Acrílico	
BA	Acrilato de butilo	
IOA	Acrilato de isooctilo	
2-EHA	Acrilato de 2-etilhexilo	
HDDA	Diacrilato de hexanodiol	
Irgacure™ 651	2,2 dimetoxi- 2-fenilacetofenona	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
IOTG	Tioglicolato de isooctilo	

Kraton™ 1161-D	Copolímero de bloques lineal SIS (15 % S, 19% dibloque)	Kraton Polymers, Inc. (Houston, Texas)
Santicizer™ 141	2-etilhexil difenil fosfato	Ferro Co. (Bridgeport, New Jersey)
Scorez™ 1310	Resina de pegajosidad alifática de C-5	ExxonMobil Chemical LTD. (Southampton, Hampshire, GB)
4900 MB	Pigmento negro con una mezcla 50/50 de negro de humo en resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo con un índice de fusión de aproximadamente 150	MA Hanna Color (Suwannee, Georgia)
Superester™ W-115	Éster de ácido de colofonia estabilizado	Arakawa Chemical EE.UU. (Chicago, IL)
Irganox™ 1010	Pentaeritritol tetraquis (3-(3,5-di- terc-butil-4-hidroxifenil) propionato)	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
Tinuvin™ 328	2-(2-hidroxi-3,5-di-(terc)-amilfenil) benzotriazol	Ciba Specialty Chemicals Corp. (Tarrytown, NY)
Regalite™ R1125	Resina de hidrocarburo hidrogenado	Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)
Cumar™ 130	Resina termoplástica aromática	Neville Chemical Co. (Pittsburgh, PA)
Nyplast™ 222B	Plastificante de aceite nafténico	Nynas Naphthenics AB (Estocolmo, Suecia)
K15	Burbujas de cristal huecas	3M Co.
Tensioactivo	Polímero fluoroalifático	3M Co.
Aerosil™ 972	Sílice pirogénica hidrófoba	Evonik

Preparación de Polímeros Acrílicos:

5 Se preparó el Polímero Acrílico 1 (AP-1) al mezclar 45 partes de IOA; 45 partes de BA; 10 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; y 0,06 partes de IOTG. Se formaron paquetes discretos de película a partir de una película de embalar (película de copolímero de etileno-acetato de vinilo de 0,0635 mm de espesor vendida como VA-24 Film por CT Film, Dallas, Texas). Se selló la composición AP-1 en los paquetes de película, que medían aproximadamente 10 centímetros (cm) por 5 cm por 0,5 cm de espesor. Mientras estaban sumergidos en un baño de agua mantenido entre aproximadamente de 21 °C y aproximadamente de 32 °C, los paquetes se expusieron a radiación ultravioleta (UV) con una intensidad de aproximadamente 3,5 milivatios por centímetro cuadrado (mW/cm²), y una energía total de aproximadamente 1.680 milijulios por centímetro cuadrado (mJ/cm²) medido en unidades NIST. El método de formar los paquetes y el curado se describen en el Ejemplo 1 del Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.804.610, motivo por el cual se incorpora a la presente invención por referencia en su totalidad.

15 Se preparó el Polímero Acrílico 2 (AP-2) según el procedimiento para AP-1, excepto que se usaron 85 partes de 2-EHA; 15 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; y 0,8 partes de IOTG. Del mismo modo, se preparó el Polímero Acrílico 3 (AP-3) según el procedimiento para el Polímero Acrílico 1 excepto que la composición era 95 partes de 2-EHA; 5 partes de AA; 0,15 partes de IRGACURE 651; y 0,03 partes de IOTG. AP-2 y el AP-3 se colocaron en paquetes y se expusieron a energía UV, según el procedimiento para AP-1.

Primer adhesivo de piel (SA-1):

20 Los adhesivos sensibles a la presión según las composiciones mostradas en la Tabla 2 se formularon usando una extrusora de doble tornillo de giro conjunto de 60 mm (disponible de Berstorff), (la "extrusora del primer adhesivo"). Se preparó un copolímero de bloques en estrella asimétrico, polimodal (PASBC, del inglés polymodal, asymmetric star block copolymer) según el documento de patente de los EE.UU. de número 5.393.373, motivo por el cual se incorpora a la presente invención por referencia en su totalidad. El polímero tenía pesos moleculares medio en número de aproximadamente 4.000 Dalton y aproximadamente 21.500 para los dos bloques terminales, 127.000 -

147.000 Dalton para el brazo, y aproximadamente 1.100.000 Dalton para la estrella medidos por SEC (cromatografía de exclusión de tamaño - Size Exclusion Chromatography) calibrada usando patrones de poliestireno. El contenido de poliestireno era entre 9,5 y 11,5 por ciento en peso. El porcentaje molar de los brazos de alto peso molecular se estimó en aproximadamente 30 %.

- 5 El copolímero de bloques asimétrico polimodal y un copolímero de bloques lineal de estireno-isopreno-estireno (SIS, del inglés styrene-isoprene-styrene) de (KRATON 1161-D) se alimentaron secos en la primera zona de la extrusora del primer adhesivo. Usando una extrusora de alimentación por rodillos (disponible de Berstorff), se calentó el polímero acrílico AP-1 y se introdujo en la tercera zona de la extrusora del primer adhesivo. Se alimentaron secos el antioxidante (Irganox 1010), el absorbente de luz ultravioleta (TINUVIN 328), el EVA pigmentado (4900 CMB); y se alimentaron fundidos (REGALITE R 1125); (CUMAR 130), y (NYPLAST 222B) en diversas zonas de la extrusora del primer adhesivo.

Tabla 2.- Composición del primer adhesivo de piel

Componente	Cantidad en porcentaje en peso
PASBC*	31,19
Kraton 1161D	13,37
Regalite R1125	30,91
Cumar 130	10,30
Nyplast 222B	7,20
Irganox 1010	1,34
Tinuvin 328	1,34
4900 CMB	0,38
AP-1	4

* Copolímero de bloques en estrella asimétrico,

- 15 Segundo adhesivo de piel (SA-2):

Se formuló un adhesivo sensible a la presión en una extrusora de doble tornillo de giro conjunto de 60 mm (disponible de Berstorff), (la "extrusora del segundo adhesivo") de una manera similar a la descrita para los primeros adhesivos de piel, excepto que la composición era como sigue: 12,70 % de copolímero de bloques en estrella asimétrico polimodal (PASBC); 53,10% (en peso) de AP-1; 23,30 % de resina de pegajosidad (ESCOREZ 1310LC); 3,80 % de resina de pegajosidad (SUPERESTER W115); 6,20 % de plastificante (SANTICIZER 141); 0,26 % de antioxidante (IRGANOX 1010); 0,25 % de absorbente de luz ultravioleta (TINUVIN 328) y 0,38 % de CMB 4900.

Muestras de cinta de espuma de doble lado:

Ejemplo A

- 25 Se formuló el núcleo de espuma (FC-1) con la composición mostrada en la Tabla 3 según el siguiente procedimiento. Se alimentó seco EVA pigmentado en negro (4900 CMB) a la primera zona de una extrusora de doble tornillo de giro conjunto de 90 mm (la " extrusora del núcleo") (disponible de Berstorff, Hannover, Alemania). Al usar una extrusora de alimentación por rodillos (disponible de Berstorff), ambos polímeros acrílicos AP-2 y AP-3 se calentaron y alimentaron en la segunda zona de la extrusora del núcleo. Se alimentaron microesferas expansibles Dualite U010-185D (microesferas expansibles con una composición de cubierta que contiene acrilonitrilo y metacrilonitrilo y un núcleo de isopentano, disponible de Henkel Corporation (Gulph Mills, Pennsylvania)) a la novena zona de la extrusora del núcleo.

Tabla 3: Composición y propiedades del núcleo de espuma FC-1

Componentes		Componentes		Componentes		Componentes		Densidad de espuma	Espesor (mm)
Partes en porcentaie	en								

ES 2 400 469 T3

porcentaje en peso (%)	en	porcentaje en peso (%)	en	porcentaje en peso (%)	en	(g/cm ³)	
AP-3		AP-2		Microesferas		0,53	0,7
91,12		4,8		3,70		0,38	

Se prepararon muestras de cinta coextruida en tres capas al coextruir una primera capa de adhesivo de piel, una capa núcleo de espuma como la capa intermedia, y una segunda capa de adhesivo de piel.

5 Se formuló el segundo adhesivo de piel en la extrusora del segundo adhesivo, tal como se describió anteriormente, y se alimentó a través de una capa exterior de una matriz multi-variedad de tres capas, obtenida de Cloeren Inc. (Orange, Texas). Se formuló una capa de núcleo de espuma en la extrusora del núcleo, tal como se describió anteriormente, y se alimentó a la capa central de la matriz de tres capas. Se formuló un primer adhesivo de piel en la extrusora del primer adhesivo, tal como se describió anteriormente, y se alimentó a la capa exterior de la matriz de tres capas, opuesto al segundo adhesivo de piel.

10 Después de salir de la matriz, las capas coextruidas se presionaron por un rodillo de presión revestido de silicona. El rodillo se enfriaba con agua a una temperatura de aproximadamente de 12 °C. El material extruido enfriado se transfería desde el rodillo de presión a un revestimiento de liberación de polietileno revestido de silicona por los dos lados de 0,117 mm de espesor que se transportaba a la misma velocidad que el rodillo de presión hacia el extremo de la línea de transporte de la banda. El primer adhesivo de piel estaba en contacto con el revestimiento después de la transferencia, mientras que el segundo adhesivo de piel estaba expuesto al aire. El revestimiento tenía propiedades diferenciales de liberación lo que permite que la cinta se desenrollase después del devanado sin alteración del revestimiento. Los revestimientos de liberación son bien conocidos en la técnica, y se puede usar cualquier revestimiento de liberación conocido. Típicamente, el revestimiento de liberación comprende una película o un soporte de papel revestido con un material de liberación. Revestimientos de liberación comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, papeles revestidos de silicona, y películas revestidas de silicona, tales como películas de poliéster. Revestimientos de liberación adecuados se describen también en los documentos de patente de los EE.UU. de números 6.835.422; 6.805.933; 6.780.484; y 6.204.350 cedidos a 3M Innovative Properties Company.

25 El núcleo de espuma y ambas pieles adhesivas se reticularon sobre la prensa usando un haz de electrones que las curaba mientras estaban soportadas sobre el revestimiento. Se emplearon dos etapas secuenciales de irradiación que actuaban sobre las caras opuestas de la cinta. El primer adhesivo de piel se irradió a través del revestimiento de polietileno, mientras que el segundo adhesivo de piel se irradió en una condición de cara-abierta. Las unidades de haces de electrones eran procesadores de haz de electrones de tipo cortina BROADBAND (PCT Engineered Systems, LLC, Davenport, IA), que funcionaban según las condiciones de voltaje de aceleración y dosis indicadas en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición de la muestra de cinta de tres capas

Ejemplo	Núcleo de espuma	Primera capa de adhesivo de piel (SA-1) Voltaje de Aceleración (KeV)	Primera capa de adhesivo de piel (SA-1) Dosis (MRad)	Segunda capa de adhesivo de piel (SA-2) Voltaje de Aceleración (KeV)	Primera capa de adhesivo de piel (SA-2) Dosis (MRad)
A	FC-1	247	11,5	235	10

Ejemplo B:

35 En la mezcla de los monómeros fotopolimerizables (2-EHA y AA) se agitó 0,04 % en peso de 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona (obtenible como "Irgacure" 651). Esta mezcla se polimerizó parcialmente para proporcionar un jarabe de aproximadamente 3.000 cps de viscosidad por exposición a la radiación ultravioleta. Al jarabe se añadió 0,20 % en peso adicional de "Irgacure" 651 y agente de reticulación HDDA. A esta mezcla de prepolímero se añadieron las cargas Aerosil 972 y las burbujas de vidrio, y se mezclaron lentamente usando un agitador motorizado equipado con un motor de aire. Después de la desgasificación y de la adición del tensioactivo y de los pigmentos se transfirió la mezcla a un espumador que funcionaba a 300 rpm.

- 5 Mientras se alimentaba nitrógeno gas al espumador, se enviaba el jarabe espumado a través de un tubo a un revestidor de cuchillas entre un par de películas de tereftalato de polietileno transparentes, orientadas biaxialmente, las superficies enfrentadas de dichas películas tenían revestimientos de baja adherencia. El material compuesto que emerge del revestidor de cuchillas se irradió con un banco de lámparas de luz negra fluorescente (Sylvania F20T12BL), 90% de las emisiones de las cuales estaban entre 300 y 400 nm con un máximo a 351 nm para completar la polimerización a una capa de espuma de un adhesivo sensible a la presión. La exposición total fue de 1.360 mJ/cm², medida por un Radiómetro EIT UV que es espectralmente sensible entre 250 y 430 nm, con un máximo de 350 nm. El material compuesto se enfrió al soplar aire contra ambas películas durante la irradiación para mantener la temperatura de las películas por debajo de 85 °C para evitar la formación de arrugas en las películas.
- 10 Los revestimientos de PET del proceso finalmente se eliminan y se laminan un revestimiento de papel de liberación siliconado por ambas caras a una de las dos superficies de la cinta para permitir el bobinado en rodillo y su desbobinado más adelante.

Tabla 5: Composición del Ejemplo B y C:

Número de Ejemplo	Relación de monómeros	Agente de reticulación	Sólidos	Caudal	Flujo de nitrógeno	Presión	Calibre
	2-EHA / AA [%]	HDDA [%]	Pigmento + burbujas de vidrio + Aerosil [%]	kg/h	l/h	kPa	[µm]
B	2-EHA / AA 83,4 % / 8,0 %	0,1	8,5	550	8,7	250	800
C	2-EHA / AA 83,4 % / 8,0 %	0,1	8,5	550	8,7	250	1.200

15 Muestras 1 a 8:

Se generaron los siguientes ejemplos al aplicar una capa del primer adhesivo de piel anteriormente mencionado SA-1 (que se usó para hacer el Ejemplo A) sobre la superficie de la capa de espuma del Ejemplo B, seguido por un proceso de radiación con haz de electrones.

20 Se pueden emplear varios métodos para aplicar una capa del primer adhesivo de piel sobre la capa de espuma del Ejemplo B:

A) laminar una cinta de transferencia, obtenida al revestir por fusión en caliente la formulación del adhesivo de piel sobre un revestimiento soporte de liberación siliconado por ambas caras, a la capa de espuma (fuerza de laminación: típicamente 50 N por ancho de banda)

25 B) revestir directamente por fusión en caliente sobre la superficie de la capa de espuma usando una boquilla de ranura.

C) revestir directamente por fusión en caliente sobre la superficie de la capa de espuma a través de una línea de extrusión y usar una boquilla de rodillo rotatorio.

D) revestir directamente una formulación en base a disolvente del adhesivo de piel sobre la capa de espuma, seguido de un proceso de secado en horno.

30 Se emplearon varias condiciones de curado por radiación con haz de electrones (nivel de oxígeno en la cámara del haz de electrones: siempre por debajo de 50 ppm).

Tabla 6: Condiciones de proceso para radiación con haz de electrones

Métodos de post radiación con haz de electrones	Dosis de haz de electrones [MRad]	Voltaje de Aceleración [keV]	Intensidad del haz [mAmperios]	Velocidad de la línea [m/min]
EB1	6	190	1,9	3

ES 2 400 469 T3

EB2	6	220	2,2	3
EB3	8	210	2,9	3
EB4	6	210	2,2	3
EB5	4	210	1,5	3
EB6	2	210	1,2	5

La siguiente tabla resume las construcciones de las diferentes muestras:

Tabla 7:

Número de muestra	Tipo de adhesivo de piel	Peso del revestimiento de la capa de piel [g/m ²]	Núcleo de espuma	Método del proceso de fabricar la muestra respectiva	Temperatura de la línea de extrusión [°C]	Temperatura de la matriz del revestimiento [°C]	Método de post-tratamiento con haz de electrones
Muestra 1	SA-1	60	Ejemplo B	A	200	175	EB1
Muestra 2	SA-1	60	Ejemplo B	A	175	175	EB2
Muestra 3	SA-1	85	Ejemplo B	C	200	200	EB3
Muestra 4	SA-1	85	Ejemplo B	C	200	200	EB4
Muestra 5	SA-1	85	Ejemplo B	C	200	200	EB5
Muestra 6	SA-1	85	Ejemplo B	C	200	175	EB6
Muestra 7	SA-1	85	Ejemplo B	D	Secado en horno	Secado en horno	EB4
Muestra 8	SA-1	85	Ejemplo C	B	Ninguna	208	EB6

- 5 Las muestras que resumen en la Tabla 7 se unieron con la capa de adhesivo de piel sensible a la presión al soporte tal como se indica en las siguientes tablas de más abajo que resumen los resultados obtenidos usando los métodos de ensayo establecidos anteriormente.

Resultados del Ensayo:

Tabla 8: Resultados del Ensayo de Cizalladura Dinámica

Ejemplo	Soporte	Tiempo de contacto	Velocidad de la mordaza [mm/min]	Resistencia a la Cizalladura Dinámica [N/cm ²]	Tipo del Modo de Fallo
Muestra 1	Pintura C	72 horas	50	126	FS/pop
Muestra 2	Pintura C	72 horas	50	128	pop
Ejemplo A	Pintura C	72 horas	50	74	FS

ES 2 400 469 T3

Ejemplo B	Pintura C	72 horas	50	89	pop
Muestra 1	Pintura C	24 horas	50	102	FS/2B
Muestra 2	Pintura C	24 horas	50	115	FS/2B
Ejemplo A	Pintura C	24 horas	50	66	FS
Ejemplo B	Pintura C	24 horas	50	81	pop
Muestra 4	Pintura A	24 horas	10	100	FS
Muestra 5	Pintura A	24 horas	10	97	FS
Muestra 6	Pintura A	24 horas	10	86	FS
Muestra 7	Pintura A	24 horas	10	93	FS
Muestra 8	Pintura A	24 horas	10	84	2B/FS
Ejemplo A	Pintura A	24 horas	10	45	FS
Ejemplo B	Pintura A	24 horas	10	43	pop
Ejemplo C	Pintura A	24 horas	10	34	pop

Tabla 9: Resultados del Ensayo de Adhesión por pelado a 90°:

Ejemplo	Soporte	Tiempo de contacto	de	Velocidad de la mordaza [mm/min]	Fuerza pelado [N/cm]	de media	Tipo del Modo de Fallo
Muestra 1	Pintura C	72 horas		300	41		pop
Muestra 2	Pintura C	72 horas		300	43		pop
Ejemplo A	Pintura C	72 horas		300	45		FS
Ejemplo B	Pintura C	72 horas		300	14		pop
Muestra 1	Pintura C	24 horas		300	38		Pop sh
Muestra 2	Pintura C	24 horas		300	33		Pop suave
Ejemplo A	Pintura C	24 horas		300	43		FS
Ejemplo B	Pintura C	24 horas		300	11		pop
Muestra 4	Pintura A	24 horas		300	33		pop
Muestra 5	Pintura A	24 horas		300	35		pop
Muestra 6	Pintura A	24 horas		300	39		pop
Muestra 7	Pintura A	24 horas		300	20		pop
Muestra 8	Pintura A	24 horas		300	41		pop

ES 2 400 469 T3

Ejemplo A	Pintura A	24 horas	300	40	FS
Ejemplo B	Pintura A	24 horas	300	7	pop
Ejemplo C	Pintura A	24 horas	300	8	pop

Modos de fallo:

FS = Rotura de la espuma

pop = Desprendimiento del panel

5 2B = Modo de fallo en 2-uniones

FS/2B = modo de fallo mixto de rotura de la espuma y modo de fallo en 2-uniones

Pop sh = Desprendimiento súbito del panel

Tabla 10: Resultados del Ensayo de Cizalladura Estática a 90 °C

Ejemplo	Soporte	Tiempo de contacto	de Tiempo de contención de la carga [min]	Carga [N/cm]	Tipo de Modo de Fallo
Muestra 1	Pintura C	24 horas	> 10.000	750	Ninguno
Muestra 2	Pintura C	24 horas	> 10.000	750	Ninguno
Ejemplo A	Pintura C	24 horas	< 1.900	750	FS
Ejemplo B	Pintura C	24 horas	> 10.000	750	Ninguno
Muestra 3	Pintura A	24 horas	2 x > 10.000 1 x 7.211	750	Ninguno 2B
Muestra 4	Pintura A	24 horas	2 x > 10.000 1 x 641	750	Ninguno 2B
Muestra 5	Pintura A	24 horas	2 x > 10.000 1 x 1.493	750	Ninguno 2B
Muestra 6	Pintura A	24 horas	< 169	750	2B
Muestra 8	Pintura A	24 horas	7	1.000	2B
Ejemplo A	Pintura A	24 horas	121	1.000	2B
Ejemplo A	Pintura B	24 horas	< 1.045	750	FS/pop
Ejemplo B	Pintura B	24 horas	> 10.000	750	Ninguno
Ejemplo C	Pintura A	24 horas	> 10.000	1.000	Ninguno

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo adhesivo que comprende una capa de espuma con primer y segundo lados mayores y una capa de adhesivo sensible a la presión asociada con al menos uno de los lados mayores de la capa de espuma, comprendiendo dicha capa de adhesivo sensible a la presión un caucho reticulado, y en donde la capa de espuma comprende un polímero acrílico obtenible por polimerización de una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres.
- 10 2. Artículo adhesivo según la reivindicación 1, en donde dicha composición polimerizable comprende 83 a 97 % en peso de dichos acrilatos de alquilo, 3 a 16 % en peso de dichos monómeros polares y 0,01 a 1 % en peso de dichos monómeros multifuncionales.
3. Artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha capa de adhesivo sensible a la presión comprende un componente de adhesivo acrílico sensible a la presión.
- 15 4. Artículo adhesivo según la reivindicación 3, en donde dicho componente de adhesivo acrílico sensible a la presión comprende un polímero acrílico con unidades de repetición derivadas de uno o más acrilatos de alquilo con 3 a 14 átomos de carbono en el grupo alquilo y uno o más monómeros polares.
5. Artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el caucho reticulado comprende un copolímero de bloques reticulado con un bloque de caucho y un bloque cristalino.
- 20 6. Artículo adhesivo según la reivindicación 5, en donde dicho bloque de caucho comprende un primer dieno conjugado polimerizado, un derivado hidrogenado del mismo, o combinaciones de los mismos, y en donde dicho bloque cristalino comprende un monómero de compuesto aromático sustituido con monovinilo.
7. Artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde cada uno de dicho primer y segundo lado mayor de dicho artículo adhesivo tienen asociado con ellos dicha capa de adhesivo sensible a la presión.
- 25 8. Artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho artículo adhesivo tiene dicha capa de adhesivo sensible a la presión asociada con dicho primer lado mayor, y en donde dicho segundo lado mayor no tiene una capa de adhesivo asociada con él.
- 30 9. Artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho artículo adhesivo tiene dicha capa de adhesivo sensible a la presión asociada con dicho primer lado mayor, y en donde dicho segundo lado mayor tiene una capa adicional de adhesivo asociado con él.
10. Artículo adhesivo según la reivindicación 9, en donde dicha capa de adhesivo adicional comprende un componente de adhesivo sensible a la presión o un componente de adhesivo activable por calor.
11. Método de fabricar un artículo adhesivo como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende:
- 35 (i) fabricar una capa de espuma con primer y segundo lados mayores al (a) proporcionar una composición polimerizable que comprende uno o más acrilatos de alquilo con un promedio de 3 a 14 átomos de carbono en los grupos alquilo, uno o más monómeros polares y uno o más monómeros multifuncionales con al menos dos grupos polimerizables por radicales libres, (b) espumar dicha composición polimerizable, y (c) polimerizar dicha composición polimerizable;
- 40 (ii) aplicar una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende un caucho reticulado sobre uno o ambos dichos primer y segundo lados mayores de dicha capa de espuma para formar una capa de adhesivo sensible a la presión; y
- (iii) reticular dicho caucho reticulado.
- 45 12. Método según la reivindicación 11, en donde dicha reticulación comprende exponer de dicho caucho reticulado a radiación de haz de electrones.
13. El uso de un artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adherir dicho artículo adhesivo a un soporte a través de dicha capa de adhesivo sensible a la presión.
14. El uso de un artículo adhesivo según la reivindicación 13, en donde dicho soporte tiene una superficie con una energía superficial de menos de 0,045 N/m (45 dinas/cm), y dicho artículo adhesivo se adhiere a dicha superficie a

través de dicha capa de adhesivo sensible a la presión.

- 5 15. El uso de un artículo adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, en donde dicho artículo adhesivo comprende una capa adicional de adhesivo sobre un lado mayor opuesto al lado que comprende la capa de adhesivo sensible a la presión, y en donde dicho artículo adhesivo se adhiere a una junta de caucho a través de dicha otra capa adicional de adhesivo.