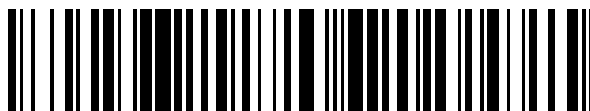


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 622**

51 Int. Cl.:

C09J 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2007 E 07102868 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1832638**

54 Título: **Hotmelt o masa fundida caliente de acrilato reticulada térmicamente que comprende materiales orgánicos de relleno**

30 Prioridad:

08.03.2006 DE 102006011113

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

31.05.2013

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
QUICKBORNSTRASSE 24
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**ZÖLLNER, DR. STEPHAN;
HANSEN, SVEN;
BRANDES, KAY y
MASSOW, KLAUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 405 622 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

Hotmelt o masa fundida caliente de acrilato reticulada térmicamente que comprende materiales orgánicos de relleno

La invención se refiere a poliacrilatos reticulados mediante un tratamiento térmico, con materiales de relleno, a un procedimiento para su fabricación y a sus aplicaciones.

5 El proceso tecnológico para la fabricación de composiciones adhesivas se sigue desarrollando. En la industria tienen cada vez más importancia los procedimientos de fusión en caliente (método Hotmelt) con la técnica de revestimiento sin disolvente en la fabricación de composiciones adhesivas. Esta evolución se ha visto forzada por los precios cada día más elevados de los disolventes y por el aspecto contaminante. Por lo tanto se deberían eliminar al máximo los disolventes del proceso de fabricación de las cintas autoadhesivas. La introducción de la tecnología Hotmelt plantea unas exigencias o requisitos de las masas adhesivas. En particular se busca perfeccionar las composiciones adhesivas de acrilato. Para aplicaciones industriales de elevada calidad se prefieren los poliacrilatos ya que estos son transparentes y estables al exterior. Además de estas ventajas, las composiciones adhesivas a base de acrilatos deben cumplir unos requisitos respecto a la resistencia a la tracción. Estos se consiguen usando poliacrilatos con elevado peso molecular, elevada polaridad y una reticulación eficaz. En el caso más sencillo la reticulación eficaz se consigue mediante quelatos metálicos, los cuales a temperaturas altas reaccionan con las funciones de los ácidos carboxílicos y por tanto reticulan la composición adhesiva de acrilato. Este método es adecuado a nivel técnico para composiciones adhesivas que contienen disolvente.

20 Para los procesos Hotmelt es preferible el endurecimiento mediante rayos de electrones (endurecimiento ES o ESH), ya que se pueden reticular grosores de capa más elevados. Para el endurecimiento mediante rayos de electrones no se necesita energía térmica, y la reticulación transcurre en un tiempo relativamente más corto.

Hace tiempo que se describen hotmelts de poliacrilato endurecidos por ES. En la US 5.194.455 se ha descrito, por ejemplo, la adición de N-tert-butilacrilamida como monómero, para forzar el endurecimiento por ES.

25 Un inconveniente general de la ESH es la alteración del soporte. Además de la composición adhesiva los rayos de electrones atraviesan el papel separador o el material soporte. Ello da lugar a la aparición de decoloraciones o bien fuerzas de rodadura elevadas en la cinta adhesiva. Por ello es preciso que exista un método de reticulación eficiente y bueno para el soporte.

30 Desde hace algún tiempo se comercializan los adhesivos termofundibles adherentes reticulables por rayos UV bajo el nombre comercial de acResin®. Estas composiciones se pueden revestir muy bien gracias a su relativamente bajo peso molecular (M_w aprox. 200.000-300.000 g/mol) y seguidamente son reticuladas por los rayos UV. Los inconvenientes son en general la no homogeneidad de la reticulación debido a un perfil de dosis, la escasa eficacia de la composición de acrilato modificada y el límite del grosor de capa claramente inferior a 100 μm . Todo ello excluye el empleo de cintas adhesivas en sectores industriales esenciales.

40 También se ha propuesto proteger los grupos reactivos y liberarlos inicialmente tras el revestimiento mediante un mecanismo en presencia de reticulantes como isocianatos o epóxidos multifuncionales, y de ese modo realizar la reticulación. Como ejemplo de este tipo de reticulación, que se lleva a cabo con ayuda de un generador y un inicio con rayos UV, se menciona la patente EP 1 127 907 A2. El inconveniente de este método es la liberación del grupo protector; en este caso concreto se libera isobuteno en forma de gas.

45 La GB 2 109 798 A describe composiciones de material adhesivo o de sellado a base de monómeros insaturados etilénicamente y de resinas epoxi, que efectúan una reticulación radical una vez iniciadas térmicamente y contienen además polímeros termoplásticos adherentes. Como reticulantes se mencionan los compuestos azoicos y los peróxidos que actúan como iniciadores de radicales.

50 Una reticulación térmica directa de las composiciones de acrilato Hotmelt que contienen grupos reactivos NCO se ha descrito en EP 0 752 435 A1. Los isocianatos libres de medios bloqueantes que se emplean, en particular los isocianatos dimerizados e impedidos estéricamente, requieren unas condiciones de reticulación muy drásticas, de manera que no se produzca una reacción técnica importante.

55 El modo de proceder descrito en la EP 0 752 435 A1 conduce en las condiciones en las que se trabaja la masa fundida a una reticulación relativamente amplia, de manera que es importante una manipulación de la masa, en particular en lo que se refiere a un revestimiento de los materiales soporte. En particular, no se pueden obtener unas capas de adhesivo muy homogéneas, como las que se requieren para muchas aplicaciones técnicas de las cintas adhesivas.

60 Además técnicamente lo que se pretende es utilizar isocianatos bloqueados. El inconveniente de este concepto es la liberación de grupos de bloqueo o bien fragmentos, que tengan un efecto negativo en las propiedades técnicas de

adherencia. Un ejemplo es la US 4.524.104. Aquí se describen los adhesivos termofundibles adherentes, que pueden ser reticulados con poliisocianatos bloqueantes junto con cicloamidinas o sales de los mismos como catalizadores. En este sistema, las propiedades del producto pueden afectar enormemente, por un lado, al catalizador necesario, pero sobre todo al HCN, fenol, caprolactama o similares formado. Además según este concepto se necesitan unas condiciones drásticas para la liberación de los grupos reactivos. No se conoce por el momento el empleo de una cantidad de producto importante y no parece que vaya a ser evidente.

Para el ajuste de las propiedades aplicables se pueden modificar las composiciones adhesivas añadiendo resinas adhesivas, plastificantes, reticulantes o materiales de relleno.

Por ejemplo los materiales de relleno se emplean para incrementar la cohesión de una composición adhesiva. Por tanto una combinación de interacciones material de relleno/material de relleno e interacciones material de relleno /polímero conduce a reforzar la matriz polimérica de la manera deseada. Un aumento de la cohesión basado en ello equivale a otro tipo de reticulación física.

Para los materiales de relleno que se conocen por su efecto de refuerzo en las composiciones adhesivas vale la pena mencionar la clase de los ácidos silícicos pirógenos. Se emplean como medios espesantes, medios gelificantes o medios tixotrópicos en fluidos de distinto tipo, de manera que se aprovecha su influencia en las propiedades reológicas. Según el objetivo es preferible el empleo de ácidos silícicos hidrófilos e hidrófobos. Otros materiales de relleno que incrementan la cohesión con el fin de mejorar las propiedades de los productos son, por ejemplo, los silicatos en capas modificados.

Los materiales de relleno se mezclarán también para aumentar el volumen y el peso en papel, plásticos así como materiales adhesivos. La adición de material de relleno mejora a menudo la utilidad técnica del producto e influye en su calidad, por ejemplo, en su resistencia, dureza. Los materiales de relleno naturales, orgánicos e inorgánicos como el carbonato de calcio, el caolín, talco, dolomitas y similares se fabrican de forma mecánica.

Incluso en el caucho y en los elastómeros sintéticos se puede mejorar la calidad mediante materiales de relleno adecuados, así por ejemplo, tienen gran importancia la dureza, resistencia, elasticidad y extensión. Los materiales de relleno más utilizados son los carbonatos, en particular el carbonato de calcio, pero también los silicatos (talco, arcilla, mica), tierra de diatomeas, sulfato de calcio y bario, hidróxido de aluminio, fibras y bolas de vidrio así como el polvo de celulosa y el hollín.

Por su densidad se puede distinguir entre materiales de relleno, orgánicos e inorgánicos. Así los materiales de relleno inorgánicos empleados a menudo en plásticos y también composiciones adhesivas como la creta, el dióxido de titanio, el calcio y el sulfato de bario aumentan la densidad del compuesto, puesto que presentan una densidad que es superior a la de los polímeros. Para un grosor de capa similar el peso superficial es mayor.

Existen además materiales de relleno que pueden reducir la densidad total del compuesto. Entre ellos se encuentran las bolas microhuecas, los materiales de relleno ligeros voluminosos. Las bolitas se llenan de aire, nitrógeno o dióxido de carbono, las cortezas o cáscaras de las bolas son de vidrio y en algunos productos de un termoplasto.

Además existen materiales de relleno poliméricos con una densidad del orden de la de los polímeros adherentes. Se trata por ejemplo de polietilenos, polipropilenos, poliamidas, poliácridonitrilos, poliésteres, polimetacrilatos y poliacrilatos.

De la US 5.527.595 se conocen los sistemas de adhesivos que constan de una matriz adhesiva en la que se encuentran partículas orgánicas dispersadas en ella. Las partículas orgánicas presentan un tamaño de partícula de 300 μm como máximo, constan básicamente de polímeros orgánicos con un peso molecular de al menos 500 y tienen una temperatura de transición vítrea superior a 25°C. Por ejemplo, las partículas orgánicas constan de celulosa o alcohol de polivinilo. La matriz está revestida al menos por un lado de composición adhesiva a base de acrilato no rellenado.

El cometido de la invención es disponer de una composición adhesiva a base de acrilato que se mezcle con materiales de relleno, en particular con un elevado porcentaje de materiales de relleno, y que a ser posible presente en el revestimiento sobre un sustrato una imagen de capa homogénea y uniforme. Particularmente se desea obtener fácilmente la mezcla de materiales de relleno alternativos con materiales de relleno poliméricos sintéticos y modificar lo menos posible las propiedades de la composición adhesiva como la fuerza adhesiva y la densidad en lo que se refiere a la composición adhesiva mezclada, incluso en caso de elevadas cantidades.

Este cometido se resuelve mediante una composición adhesiva conforme a la reivindicación 1 en la cual se añaden materias primas renovables, de manera que la composición adhesiva se obtiene mediante un procedimiento en el cual un copolímero de acrilato que funciona sin disolvente, que sufre un tiempo de transformación suficientemente largo tras la adición de un reticulante reactivo térmicamente, se aplica preferiblemente por medio de un procedimien-

to de laminado sobre una capa uniforme de otro material, en especial un material soporte en forma de tira o cinta o bien se reviste de una capa adhesiva, y el cual tras el revestimiento es reticulado en unas condiciones suaves hasta que se obtiene una cohesión suficiente para una cinta adhesiva sensible a la presión.

5 La invención hace referencia en particular a una composición adhesiva con materiales de relleno orgánicos, que se obtiene según un procedimiento en el cual a un copolímero de poliacrilato (que se denomina simplemente "poliacrilato") a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico en la masa fundida se añade al menos un reticulante térmico, así como al poliacrilato se añade al menos un material de relleno orgánico, por lo que el poliacrilato provisto con el reticulante y el material de relleno es transportado a una unidad de revestimiento, allí se aplica
10 sobre una capa de otro material, en particular un material soporte en forma de tira o bien se reviste de una capa de composición adhesiva, de manera que tiene lugar la reticulación del poliacrilato sobre la capa en forma de tira del otro material. De acuerdo con la invención el reticulante es un isocianato, contiene una parte de grupos hidroxilo primarios del éster de ácido acrílico y/o metacrílico, es al menos un material de relleno orgánico, una materia prima renovable y tiene un porcentaje de materiales de relleno orgánicos en la composición adhesiva del 1 hasta el 30%
15 en peso. Según la invención se ha añadido el reticulante térmico en una extrusora.

El objetivo de la invención es además un método que equivalga a un concepto práctico para la reticulación térmica de adhesivos fundidos de acrilato en presencia de materiales de relleno orgánicos, como polvos de madera. El concepto consiste básicamente en un copolímero de acrilato funcionalizado sin disolvente, al que se añaden los materiales de relleno formando una mezcla. El copolímero de acrilato tras la adición del reticulante reactivo térmico es sometido a un periodo de transformado suficientemente largo, se aplica por medio de un proceso de laminado sobre un material soporte en forma de tira o cinta y tras el revestimiento en condiciones suaves se reticula hasta que se obtiene una cohesión suficiente para un adhesivo.

25 Como cintas adhesivas en el sentido de la presente invención se entienden todas las configuraciones soporte en forma de cinta o bien planas revestidas de una composición adhesiva por uno o por los dos lados. Es decir además de las clásicas cintas también etiquetas, trozos, fibras estampadas (estampadas con configuraciones planas revestidas de adhesivo), configuraciones bidimensionales (por ejemplo, láminas) y similares.

30 Como materiales de relleno orgánicos se pueden emplear en particular tanto las materias primas vegetales como las animales. Los materiales de relleno orgánicos se presentan muy finamente divididos, en particular en forma de fibras, granos, polvo o harina.

35 Como materiales de relleno orgánicos vegetales se eligen preferiblemente las materias primas renovables (materiales orgánicos renovables), en particular la madera, el corcho, cáñamo, lino, hierbas, juncos, paja, heno, cereales, maíz, nueces o constituyentes de los materiales antes mencionados, como cortezas (cáscaras de nuez, por ejemplo), granos, pepitas, huesos o similares. En particular se emplean las harinas de madera, harinas de corcho, harinas de maíz y/o harinas de patatas sin que esta lista se encuentre necesariamente limitada.

40 Como materiales de relleno orgánicos animales se utilizan en particular los huesos, la quitina (por ejemplo, frente al cáncer, ante los insectos), cabellos, cerdas y púas, en particular en una forma (triturada) finamente dividida. Se han fabricado en particular materiales de relleno en los cuales el tamaño de al menos el 99% de las partículas (por tamaño se entiende el diámetro en el caso de partículas casi redondas, como por ejemplo partículas en forma de grano, o bien la longitud máxima en el caso de partículas alargadas, como por ejemplo las fibras) no exceda los
45 1000 µm.

Se pueden emplear, por ejemplo, materiales de relleno con una de las siguientes distribuciones de tamaño, donde se hace referencia a un ejemplo que se comercializa, pero no por ello se encuentra necesariamente limitado al mismo.

50 1.) Materiales de relleno, por ejemplo, harinas de madera, con la distribución de tamaño de fibra/grano:
Como máximo un 5% de materiales con un tamaño superior a 1000µm; al menos un 90% con un tamaño no superior a 800 µm, al menos un 50% con un tamaño no superior a 500 µm, al menos un 2,5% con un tamaño no superior a 200 µm.

55 Ejemplo que se obtiene en el comercio: Harina de madera tipo WF 4063 de la empresa HOLZMÜHLE WESTERKAMP GmbH, Alemania; madera de coníferas pura, estructura fibrosa/granulada: Contenido en humedad 8±2%, color amarillo claro, el análisis granulométrico (Retsch Laborsieb) indicaba la distribución de los tamaños

60 >1000 µm – 1%
>800 µm – 7%
>500 µm – 35%
>200 µm – 52%
<200 µm – 5%

2.) Materiales de relleno, por ejemplo, harinas de madera, con la distribución de tamaño de fibra/grano:

Tamaño máximo 800µm; al menos un 55% con un tamaño no superior a 500 µm, al menos un 1% con un tamaño no superior a 200 µm.

Ejemplo que se obtiene en el comercio: Harina de madera tipo WF 8040 de la empresa HOLZMÜHLE WESTERKAMP GmbH, Alemania; madera de coníferas pura, estructura fibrosa/granulada: Contenido en humedad 10±2%, color amarillo claro, el análisis granulométrico (Retsch Laborsieb) indicaba la distribución de los tamaños

>1000 µm – 0%
>800 µm – 0%
>500 µm – 40%
>200 µm – 58%
<200 µm – 2%

En particular es preferible que al menos un 80% de las partículas del material de relleno presenten un tamaño – en el sentido de la presente invención – no inferior a 200 µm.

Se emplean preferiblemente los materiales de relleno con la distribución del tamaño siguiente, que no se limita necesariamente al ejemplo siguiente.

3.) Materiales de relleno, por ejemplo, harinas de madera, con la distribución de tamaño de fibra/grano:

Tamaño máximo 280µm; al menos un 90% con un tamaño no superior a 200 µm, al menos un 65% con un tamaño no superior a 160 µm, al menos un 20% con un tamaño no superior a 80 µm.

Ejemplo que se obtiene en el comercio: Harina de madera tipo C 120 de la empresa HOLZMÜHLE WESTERKAMP GmbH, Alemania; madera de coníferas pura, estructura fibrosa/granulada: Contenido en humedad 5±2%, color amarillo grisáceo, el análisis granulométrico (Retsch Laborsieb) indicaba la distribución de los tamaños

>280 µm – 0%
>200 µm – 5,6%
>160 µm – 23,5%
>80 µm – 48,5%
<80 µm – 22,4%

En particular es preferible que al menos un 75% de las partículas del material de relleno presenten un tamaño – en el sentido de la presente invención – inferior a 200 µm, en particular inferior a 100 µm, y todavía es más preferible que al menos un 50% de las partículas del material de relleno tengan un tamaño inferior a 80µm; por ejemplo materiales de relleno con la distribución de tamaño siguiente. Se muestra ahora un ejemplo disponible en el comercio, lo que no significa que sea necesariamente restrictivo.

4.) Materiales de relleno, por ejemplo, harinas de madera, con la distribución de tamaño de fibra/grano:

Tamaño máximo 200µm; al menos un 95% con un tamaño no superior a 160 µm, al menos un 75% con un tamaño no superior a 100 µm, al menos un 50% con un tamaño no superior a 80 µm.

Ejemplo que se obtiene en el comercio: Harina de madera tipo C 160 de la empresa HOLZMÜHLE WESTERKAMP GmbH, Alemania; madera de coníferas pura, estructura fibrosa/granulada: Contenido en humedad 5±2%, color amarillo grisáceo, el análisis granulométrico (Retsch Laborsieb) indicaba la distribución de los tamaños

>200 µm – 0%
>160 µm – 2%
>100 µm – 20%
>80 µm – 25%
<80 µm – 53%

El porcentaje de materiales de relleno orgánicos en la composición adhesiva es preferiblemente del 10 hasta el 25% en peso, incluso mejor del 12 al 20% en peso.

Se prefieren pues los materiales de relleno que tras mezclarse con el poliácilato no modifican de forma significativa la densidad de la composición adhesiva resultante, en lo que se refiere a la misma cantidad de una composición adhesiva correspondiente sin materiales de relleno. La composición adhesiva resultante dotada de los materiales de relleno tiene preferiblemente una densidad entre 0,9 kg/cm³ y 1,2 kg/cm³.

En particular se prefiere el empleo de aquellos materiales de relleno orgánicos procedentes del grupo de los materiales de relleno mencionados, cuyas densidades oscilan entre 0,05 kg/cm³ y 0,25 kg/cm³, preferiblemente entre 0,08 kg/cm³ y 0,15 kg/cm³.

Los materiales de relleno orgánicos tienen propiedades higroscópicas y poseen por tanto un cierto contenido en humedad, dependiendo del clima que los rodea. Los materiales de relleno orgánicos presentan un contenido en humedad no superior al 10%, en particular no superior al 7%, y preferiblemente no superior al 5% (todos los datos con un margen de error del ±2%). En una forma de proceder muy preferida los materiales de relleno se secan antes de ser añadidos a la composición adhesiva, para reducir todavía más el contenido en humedad, y se añaden en un estado seco (inferior al 2%).

En una configuración muy preferible el reticulante térmico que se añade es un isocianato trimerizado. Preferiblemente se trata de isocianatos alifáticos trimerizados y/o isocianatos desactivados con aminas.

Los isocianatos adecuados son derivados trimerizados de MDI (4,4-metilendi (fenilisocianato)), HDI (diisocianato de hexametileno, 1,6-hexilendiisocianato) y/o IPDI (diisocianato de isoforona, 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3,-trimetil-ciclohexano), por ejemplo, los tipos Desmodur®N3600 y XP2410 (respectivamente BAYER AG: poliisocianato alifático, trimerizado HDI poco viscoso). También es muy adecuada la dispersión desactivada superficialmente de IPDI BUEJ 339® trimerizada micronizada, ahora HF9® (BAYER AG).

Pero para la reticulación son asimismo adecuados otros isocianatos como el Desmodur VL50 (Poliisocianatos en base MDI, Bayer AG), Basonat F200WD (poliisocianato alifático, BASF AG), Basonat HW100 (isocianato polifuncional emulsionable en agua a base de HDI, BASF AG), Basonat HA 300 (poliisocianato modificado por el alofanato sobre isocianurato, base HDI, BASF) o bien el Bayhydur VPLS2150/1 (IPDI modificado hidrófilo, Bayer AG), siendo esta lista no excluyente.

Preferiblemente como reticulante térmico se puede emplear un epóxido, en particular un epóxido multifuncional. Para acelerar la reticulación se pueden añadir sustancias conocidas por el experto como los ácidos de Lewis.

Las materias primas renovables orgánicas constan habitualmente de un porcentaje elevado de tejido celular y presentan de forma natural un elevado porcentaje en sustancias con muchos grupos hidroxilo, tal como se muestra a continuación a modo de ejemplo. Sirve para el resto de materias orgánicas mencionadas y para sus componentes.

La quitina es un polisacárido incoloro que contiene aminoazúcares y consta de cadenas de radicales N-acetil-D-glucosamina-NAG beta-1,4-glucosídicos. Puede emplearse también como derivado de celulosa.

Los propios componentes de los huesos son agua (aprox. 25%) y materia orgánica (principalmente la proteína Osium). Además los huesos tienen también un porcentaje de minerales inorgánicos.

La madera es una materia natural que consta de un 40 hasta un 50% de celulosa, de un 20 hasta un 30% de polisacáridos de madera (polisacáridos; hemicelulosas) y un 20 hasta un 30% de lignina. Según el tipo de madera existen un 2 hasta un 6% de otros constituyentes. El corcho es una sustancia natural que reúne de un 30 hasta un 56% de ácidos, en particular hidroxiacidos grasos y ácidos hidroxibenzoicos, de un 5 hasta un 15% de ceras, de un 2 hasta un 5% de celulosa y de un 13 hasta un 18% de lignina. Otros componentes del corcho son los taninos, las grasas, las sustancias a base de aceite mineral, y similares. La lignina es un compuesto aromático de alto peso molecular, derivado del fenilpropano con un número considerable de grupos hidroxilo. Respecto a la estructura de la lignina se puede consultar Roempp Online, versión 2.9, identificación del documento RD-1-2-01138 (Georg Thieme Verlag).

La presencia de sustancias que contienen grupos hidroxilo como componentes de los materiales de relleno orgánicos en presencia de reticulantes térmicos se ha considerado siempre como algo muy problemático.

Para el experto fue realmente sorprendente e impactante observar que la mezcla de poliacrilatos que contienen reticulantes térmicos con maderas o bien otros, en lo que se refiere a los materiales de relleno orgánicos mencionados en el presente documento y al posterior tratamiento de estos poliacrilatos, conduce a composiciones adhesivas sensibles a la presión, que cumplen el perfil de exigencias mencionados en el cometido de la invención.

El experto se habría apartado de la mezcla de los materiales de relleno orgánicos (en particular en porcentajes elevados) que presentan componentes que contienen grupos hidroxilo, ya que los correspondientes componentes que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo la lignina o la quitina, tienden a introducir grupos hidroxilo en la composición adhesiva. A través de los grupos hidroxilo en contacto con los isocianatos existentes, se podría esperar la aparición de reacciones no controladas, como por ejemplo, reacciones de transesterificación. También se podría esperar que debido a los grupos hidroxilo la técnica de reticulación en Hotmelt (en la masa fundida) se viera alterada o sea perjudicada.

Las reacciones de transesterificación a elevadas temperaturas en el proceso Hotmelt podrían hacer que los grupos éster fueran sustituidos en su mayoría por grupos hidroxilo. A través de los grupos hidroxilo creados en el poliacrilato se producirían reacciones incontroladas de reticulación y por tanto la gelificación de la composición adhesiva y la disgregación de la misma.

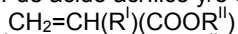
Estas posibles reacciones secundarias, en particular la gelificación de las composiciones adhesivas habría conducido a variaciones en la homogeneidad (zonas locales de elevada reticulación en la masa), de manera que no sería posible un revestimiento homogéneo, uniforme.

Pero sorprendentemente se ha observado que las reacciones secundarias esperadas no tienen lugar o al menos no en una medida considerable. Más bien se forma una composición adhesiva homogénea, uniforme, que cumple casi por completo las propiedades positivas de la masa sin materiales de relleno. Por tanto mediante materiales de relleno baratos que se obtienen fácilmente se podría sustituir una parte de la composición adhesiva, sin que el producto sustituido presentara inconvenientes claros frente al no sustituido.

En la fabricación de la composición adhesiva conforme a la invención se parte del supuesto de un copolímero de poliacrilato (conocido seguidamente como poliacrilato) a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, donde al menos una parte del éster del ácido acrílico y/o del éster de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios. El porcentaje de ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico que contienen grupos hidroxilo primarios es preferiblemente de hasta un 25% en peso respecto al poliacrilato sin materiales de relleno orgánicos. Además puede ser una ventaja que el poliacrilato presente ácido acrílico parcialmente polimerizado.

Se emplea en particular un poliacrilato que se puede reducir a la siguiente mezcla de eductos que contiene monómeros de la siguiente composición:

a1) Éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico de la fórmula siguiente



donde $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ o bien CH_3 y R^{II} una cadena alquílica con 1 hasta 20 átomos de C, con un porcentaje del 65 al 99% en peso,

a2) Acrilatos y/o metacrilatos, cuyo componente de alcohol contiene al menos un grupo hidroxilo primario, y/o compuestos de vinilo copolimerizables con acrilatos, que contienen al menos un grupo hidroxilo primario, con un porcentaje del 1 hasta el 20% en peso,

a3) y, siempre que las partes a1) y a2) no sumen un 100%, monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales con un porcentaje del 0 hasta el 15% en peso.

Los monómeros se eligen preferiblemente de manera que los polímeros resultantes se puedan emplear como composiciones adhesivas a temperatura ambiente, en particular de manera que los polímeros resultantes posean propiedades adhesivas conforme al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989, páginas 444-514).

Los monómeros se eligen preferiblemente de manera que los polímeros resultantes presenten una temperatura de transición vítrea de $T_G \leq 25^\circ\text{C}$, entendida en el sentido de una temperatura de transición vítrea dinámica para los sistemas amorfos y de una temperatura de fusión para los sistemas semicristalinos, que se puedan determinar mediante un análisis mecánico dinámico (DMA) para frecuencias bajas.

Para obtener una temperatura de transición vítrea preferida para las composiciones adhesivas sensibles a la presión T_G de los polímeros de $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ se han buscado detalladamente aquellos monómeros y la composición apropiada de la mezcla monomérica, que de acuerdo con una ecuación (G1) en analogía a la ecuación Fox (véase T.G. Fox, Bull, Am. Phys. Soc. 1(1956) 123) aporte el valor de T_G deseado para el polímero.

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

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

En una forma muy preferida se emplean monómeros acrílicos y metacrílicos para a1), que constan de ésteres acrílicos y metacrílicos con grupos alquilo de 1 hasta 20 átomos de C, que preferiblemente comprenden 4 hasta 9 átomos de C. Ejemplos específicos, sin que deban limitarse a esta lista son el metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-butilo, metacrilato de *n*-butilo, acrilato de *n*-pentilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de *n*-heptilo, acrilato de *n*-octilo, metacrilato de *n*-octilo, acrilato de *n*-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, como por ejemplo, el acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocitilo, metacrilato de isoocitilo. Otras clases de compuestos que se van a emplear para a1) son los acrilatos o metacrilatos monofuncionales de alcoholes cicloalquílicos a modo de puente, que constan de al menos 6 átomos de C. Los alcoholes cicloalquílicos pueden ser también sustituidos, por ejemplo, por grupos C-1,6-alquilo, átomos halógeno o grupos ciano. Los ejemplos específicos son el metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

En un modo de proceder muy preferido se emplean monómeros a2), que contienen grupos hidroxilo, en particular grupos hidroxilo primarios. Ejemplo de a2) son el acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, propilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, 4-hidroxiestireno, alcohol alilo, siendo esta lista no excluyente.

Los monómeros para a3) son, por ejemplo, los monómeros insaturados olefinicamente con grupos funcionales como los grupos de ácido carboxílico, los grupos anhídridos de ácidos, los grupos de ácido fosfónico, los grupos amida, imida o amino, los grupos de isocianatos, los grupos epoxi o los grupos tiol.

Ejemplos especiales de a3) son el ácido acrílico o el ácido metacrílico, el anhídrido de ácido maleico, anhídrido de

ácido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, metacrilato de glicerilo, ácido vinilacético, ácido beta-acriloiloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilico de acrilonitrilo, amidas sustituidas por grupos N,N-dialquilo, como, por ejemplo, la N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetilmetacrilamida, N-tert.-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinillactama, aminoetilmetacrilato de dimetilo, aminoetilacrilato de dimetilo, aminoetilmetacrilato de dietilo, aminoetilacrilato de dietilo, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, donde esta lista no es excluyente.

Son especialmente apropiados los poliacrilatos que se pueden fabricar por polimerización a granel, de la solución o de la emulsión y si fuera preciso se pueden concentrar seguidamente, en el caso de que contengan componentes volátiles.

Los poliacrilatos tienen en una forma de proceder preferida un peso molecular medio M_w de al menos 300.000 g/mol hasta de un máximo de 1.500.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se realiza por medio de la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o bien mediante una espectrometría de masas con una técnica de desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI-MS). Los poliacrilatos contienen al menos un comonomero, que contiene uno o varios grupos hidroxilo primarios. Puede ser necesario realizar la polimerización en presencia de reguladores de la polimerización como los tioles, los compuestos halógeno y en particular los alcoholes (isopropanol), para ajustar el peso molecular medio deseado M_w .

Son especialmente adecuados los poliacrilatos, que presentan una distribución estrecha del peso molecular (polidispersidad < 4). Estas composiciones son resistentes a la cizalladura en el caso de un peso molecular relativamente bajo tras el proceso de reticulación. Puesto que en comparación a un poliacrilato con una distribución normal es preciso un peso molecular más pequeño para un nivel de cohesión similar, se reducen la viscosidad y la temperatura del proceso. Los poliacrilatos con una distribución estrecha pueden ser fabricados mediante polimerización aniónica o bien mediante métodos de polimerización radical controlados, donde éste último es el más adecuado. Ejemplos de ello se han descrito en US 6.765.078 B2 y DE 10036901 A1 o bien US 2004/0092685 A1. También la Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) se puede emplear preferiblemente para la síntesis de poliacrilatos de distribución estrecha, donde como iniciador se emplean preferiblemente los halogenuros monofuncionales o difuncionales secundarios o terciarios y para la abstracción de los halogenuros, complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o bien Au (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las distintas posibilidades del ATRP se han descrito además en las patentes americanas 5.945.491 A, US 5.854.364 A y US 5.789.487 A.

Para las composiciones adhesivas conforme a la invención puede ser preferible que éstas se presenten sin resina. Pero opcionalmente se pueden añadir resinas adherentes convencionales al poliacrilato en la masa fundida o bien antes de la concentración de la solución. Como las resinas adherentes que se pueden añadir se pueden emplear sin excepción alguna todas las resinas adhesivas descritas en la literatura y conocidas con anterioridad. Vale la pena mencionar las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados esterificados, hidratados, polimerizados, sus sales, las resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, las resinas de terpeno y las resinas fenólicas de terpeno así como las resinas hidrocarbonadas C_5 y C_9 . Se puede emplear cualquier combinación de estas y de otras resinas, para ajustar lo más posible las propiedades de la composición adhesiva resultante. Se pueden emplear todas las resinas (solubles) compatibles con el poliacrilato correspondiente, en particular nos referimos a todas las resinas hidrocarbonadas alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, a las resinas hidrocarbonadas funcionales así como a las resinas naturales. Una resina fenólica de terpeno preferida es, por ejemplo, la Dertophene T 110, un derivado de colofonia hidrogenado preferido la Foral 85.

Opcionalmente también se pueden incorporar de forma homogénea otros materiales de relleno en forma de polvo y de granulado, colorantes y pigmentos, especialmente abrasivos y de refuerzo, como las cretas ($CaCO_3$), dióxidos de titanio, óxidos de zinc y hollines, incluso en proporciones elevadas, es decir del 1 al 50% en peso respecto a la fórmula total, que se dosificarán en la masa fundida de poliacrilato.

Se pueden emplear preferiblemente distintas formas de cretas como material de relleno, de manera que se prefiere la creta de Fa. Söhlde. En el caso de las proporciones preferidas las propiedades técnicas adherentes pueden variar (fuerza de adherencia inmediata al acero) al añadir el material de relleno pero nunca de forma decisiva y en parte dan lugar a mejoras que resultan sorprendentes (resistencia a la cizalladura a temperatura ambiente).

Los materiales de relleno difícilmente inflamables, como por ejemplo el polifosfato de amonio, los materiales de relleno conductores eléctricamente, como el hollín conductor, las fibras de carbono y/o las bolitas revestidas de plata, los aditivos ferromagnéticos, como por ejemplo óxidos de hierro (III), y además los aditivos para la fabricación de capas espumadas, como por ejemplo, los medios que se hinchan, las esferas huecas de vidrio, las esferas llenas de vidrio, los microglobos expandibles, los medios antienviejecimiento, los medios fotoprotectores, los medios que protegen del ozono se pueden añadir antes o después de la concentración del poliacrilato.

La espumación tanto si es por microglobos expandibles o por medios que se hinchan se puede realizar antes del revestimiento en la extrusora, o bien después del revestimiento en la cinta. Puede ser conveniente alisar la capa espumada, por ejemplo mediante rodillos o papel separador.

5 Opcionalmente, se pueden añadir los plastificantes convencionales en concentraciones de hasta un 5% en peso. Como plastificantes se pueden añadir, por ejemplo, poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos o polifosfatos.

10 Opcionalmente, puede ser una ventaja reticular de nuevo mediante radiación química la caoa ya reticulada térmicamente. Para ello la reticulación por rayos de electrones es la idónea.

Además opcionalmente también se puede unir o mezclar la masa fundida de acrilato, reticulable térmicamente, con otros polímeros. Para ello son adecuados los polímeros a base de caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico, éter de polivinilo.

15 Se ha demostrado que lo más conveniente es añadir estos polímeros en forma triturada o granulada a la masa fundida de acrilato, previamente a la adición del reticulante térmico. La fabricación de la mezcla polimérica tiene lugar en una extrusora, preferiblemente en una extrusora de varios ejes o bien en una laminadora planetaria. Para la estabilización de la hotmelt de acrilato reticulada térmicamente, y también la mezcla polimérica a base de dicha masa fundida y de otros polímeros puede ser importante irradiar el material moldeado con pequeñas dosis de rayos de electrones. Opcionalmente y con este objetivo, se pueden añadir al poliacrilato promotores de la reticulación como el acrilato di-, tri- o bien multifuncional o bien poliésteres o acrilatos de uretano.

25 La invención se refiere además al procedimiento para fabricar la composición adhesiva conforme a la invención y para la fabricación de cintas adhesivas, que estén dotadas de la composición adhesiva conforme a la invención.

La polimerización de los copolímeros de poliacrilato ("poliacrilatos") se realiza conforme al método de polimerización conocido por el experto y puede efectuarse en solución o en la masa fundida.

30 Se pueden emplear procedimientos de polimerización radical o bien de polimerización iónica.

El tiempo de polimerización, en particular en solución, oscila entre 2 y 72 horas según la reacción y la temperatura.

35 En la polimerización en la masa fundida se concentra la solución. El contenido en disolvente residual tras la concentración es preferiblemente inferior al 1% en peso, en particular inferior al 0,3% en peso, respecto al poliacrilato.

40 En el método conforme a la invención para la fabricación de composiciones adhesivas de poliacrilato reticuladas conforme a la presente invención se pueden añadir los materiales de relleno orgánicos antes o después de la concentración, en particular mediante una mezcla. Tras la concentración, es decir en la masa fundida, se añaden los reticulantes reactivos al poliacrilato reticulado controlando la temperatura y el tiempo. La masa o composición será trasladada a una unidad de revestimiento y se aplicará sobre un soporte, preferiblemente por medio de dos rodillos, a base de varios cilindros o de una tobera de propulsión.

45 El tiempo transcurrido después de la dosificación del sistema de reticulación hasta su moldeado sobre un soporte se conoce como tiempo de transformado. Durante este tiempo se puede revestir sin gel la composición adhesiva reticulada y de ese modo se obtiene una capa con buena imagen óptica. La reticulación se realiza principalmente tras el revestimiento sobre la cinta en unas condiciones suaves, que no alteran ni el soporte ni la línea.

50 La adición y manipulación del sistema de reticulación reactivo térmicamente a la matriz de poliacrilato se lleva a cabo en un sentido ingenioso, preferiblemente en las máquinas de mezcla que trabajan de forma continuada. Estas máquinas se han concebido de manera que se garantice un tiempo corto de tratamiento de la composición con una buena mezcla y al mismo tiempo un aporte mínimo de energía de cizallamiento, tras la dosificación del sistema de reticulación. Preferiblemente, las máquinas de mezcla son extrusoras de tren planetario, y/o extrusoras de doble hélice. Se prefieren pues se pueden atemperar y/o enfriar los husillos de la extrusora.

55 La adición de reticulante se realiza en uno o varios lugares de la máquina, preferiblemente en las zonas sin presión. También es bueno que las sustancias reticulantes reactivas térmicamente se añadan al poliacrilato bien trituradas, por ejemplo como aerosoles, en gotitas pequeñas o diluidas en un medio de dilución adecuado como un plastificante tolerado por los polímeros.

60 Se prefiere el empleo de reticulante térmico, en particular de isocianato trimerizado, en una concentración del 0,1 hasta el 5% en peso, especialmente del 0,2 hasta el 1% en peso respecto al poliacrilato.

En un posterior desarrollo del procedimiento conforme a la invención, la temperatura del poliacrilato al añadir el reticulante térmico oscila entre 60°C y 120°C, en particular entre 70°C y 100°C.

El contenido en monómero residual en el poliacrilato al añadir el reticulante térmico no es superior al 1% en peso, en particular no excede el 0,3% en peso respecto al poliacrilato. Además el contenido en disolvente residual en el poliacrilato al añadir el reticulante térmico no es superior al 1% en peso, en particular no excede el 0,3% en peso respecto al poliacrilato.

5 De acuerdo con la invención es posible combinar la adición de materiales de relleno, de reticulante y de otros aditivos, de manera que la resina y la harina de madera o bien los materiales de relleno descritos se manipulen juntos en la matriz polimérica.

10 También es posible efectuar la mezcla en una única extrusora o en líneas de extrusora, de manera que partiendo del polimerizado de base que contiene disolvente a la salida de la extrusora o de la línea de la extrusora, sin etapas de producción adicionales, se obtenga la composición autoadhesiva ya mezclada, libre de disolvente, y mezclada con la resina, el material de relleno y el reticulante. Seguidamente se realizará el revestimiento.

15 Tal como se ha mencionado antes, el periodo de tiempo entre la dosificación del sistema reticulante y el moldeado homogéneo óptico sobre un soporte o entre dos soportes se conoce como tiempo de transformado. El tiempo de transformado depende notablemente de la temperatura del proceso, de las temperaturas superficiales de los rodillos, del tipo y de la cantidad de reticulante así como de la funcionalización de la masa de acrilato con los grupos carboxi e hidroxil, y todo ello indica el espacio de tiempo en el cual se puede revestir la masa adhesiva mezclada con el reticulante con una buena imagen óptica (sin gel).

20 El poliacrilato dotado de reticulante es transportado a una unidad de revestimiento, preferiblemente con una extrusora, y más preferiblemente con la extrusora de mezcla, en la cual ya se encuentra el material de relleno y/o el reticulante, y en la cual ya tiene lugar la concentración del poliacrilato. De acuerdo con la invención es preferible que la concentración del poliacrilato, la adición y mezcla del material de relleno, la adición y mezcla del reticulante y el transporte de toda la masa se lleven a cabo en una única extrusora o línea de extrusión, de manera que partiendo del polimerizado de base que contiene disolvente a la salida de la extrusora o de la línea de extrusión sin fases de producción adicionales se obtenga la composición autoadhesiva libre de disolvente, y mezclada con la resina, el material de relleno y el reticulante y a todo ello siga el revestimiento.

30 En el revestimiento se aplica la masa de poliacrilato sobre un material soporte, preferiblemente por medio de laminadoras (calandrias para el recubrimiento por capas). Las calandrias para el recubrimiento por capas pueden constar de dos, tres o más rodillos. También es posible el recubrimiento mediante tobera. Los sistemas poco viscosos se recubren preferiblemente con toberas, y los muy viscosos con laminadoras.

35 El revestimiento se define en el sentido de esta invención como el moldeado en finas capas de la composición adhesiva sin disolvente que se mezcla con reticulante y la aplicación sobre un material soporte a modo de cinta. El tiempo de transformado es en general de 3 a 30 minutos, preferiblemente de 5 a 20 minutos, en particular de 5 a 10 minutos.

40 Como material soporte, por ejemplo para las cintas adhesivas, se pueden emplear materiales convencionales y conocidos, como láminas (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), vellones, tejidos y láminas de tejidos y/o si se diera el caso papel separador. Esta lista no debe ser excluyente.

45 El soporte puede ser un soporte permanente (en particular para la fabricación de cintas adhesivas basadas en un soporte) o bien un soporte temporal (en particular para la fabricación de cintas adhesivas de transferencia).

50 El revestimiento de las composiciones adhesivas se realiza preferiblemente con un tren laminador, pero también con calandrias para el revestimiento por capas. Las calandrias pueden constar de dos, tres, cuatro o más rodillos. Se ha previsto preferiblemente que uno de los rodillos tenga una superficie anti adhesiva, preferiblemente todos los rodillos que entran en contacto con el poliacrilato. Lo más favorable es que todos los rodillos de la calandria tengan una superficie anti-adhesiva.

55 Como superficie anti-adhesiva se emplea preferiblemente una materia compuesta a base de acero-cerámica-silicona. Este tipo de superficies son resistentes a las cargas térmicas y mecánicas.

A continuación se describen las distintas formas de ejecución conforme a la invención. Sin embargo, la invención no puede estar limitada por el método de revestimiento.

60 Directamente después del recubrimiento por medio de la laminadora o de la tobera de extrusión se reticula solo ligeramente la composición adhesiva, pero no del todo. La reacción de reticulación transcurre preferiblemente sobre el soporte.

La reacción con los isocianatos transcurre preferiblemente sin catálisis. La reacción de reticulación tiene lugar inclu-

so en su totalidad sin adición de calor en condiciones normales (temperatura ambiente). En general después de uno hasta 14 días de almacenamiento, en particular de un almacenamiento de cuatro hasta diez días, finaliza la reacción de reticulación con el isocianato multifuncionalizado y se alcanza la conexión definitiva de la masa.

5 Mediante la reticulación con los isocianatos se forman grupos de uretano, que unen las cadenas de polímeros. Mediante esta unión aumenta la cohesión de la composición adhesiva y por tanto también la resistencia a la cizalladura. Estos grupos son muy estables. Esto permite que las cintas autoadhesivas sean resistentes al calor y al almacenamiento.

10 En el caso de copolímeros de acrilato funcionalizados, que no contienen ácido acrílico monopolimerizado, la reacción transcurre preferiblemente con isocianatos aromáticos y/o alifáticos a unas temperaturas ligeramente superiores.

15 En el caso de copolímeros de acrilato funcionalizados que contienen ácido acrílico monopolimerizado, la velocidad de la reacción es más rápida. Aquí tiene lugar un proceso estable con isocianatos alifáticos más lentos o bien emulsiones de isocianatos con actividad superficial.

20 Las propiedades físicas del producto final, en particular su viscosidad, fuerza adhesiva y pegajosidad al agarre pueden verse influidas por el grado de reticulación, de manera que mediante la elección apropiada de las condiciones de reacción se puede optimizar el producto final. Diversos factores determinan la ventana del proceso de este procedimiento. Los parámetros de influencia más importantes son la temperatura del proceso y del revestimiento, el tiempo de tratamiento en la extrusora de mezcla y la máquina de revestimiento, el tipo de reticulante (desactivado, alifático, aromático), la concentración de reticulante, el porcentaje de grupos hidroxilo en el polímero, el porcentaje de grupos ácidos copolimerizados en el polímero así como el peso molecular medio del poliacrilato.

25 A continuación se han descrito algunos principios en la fabricación de la composición autoadhesiva conforme a la invención que optimizan el procedimiento de fabricación pero que no lo limitan.

30 En caso de una misma concentración de reticulante un aumento de la temperatura del proceso conduce a una viscosidad reducida, lo que mejora la capacidad de recubrimiento de la composición pero reduce el tiempo de transformado. Al reducir la concentración de reticulante, disminuir el peso molecular, reducir la concentración de grupos hidroxilo en el polímero, reducir el porcentaje de ácido en el polímero, utilizar menos isocianatos reactivos y reducir la temperatura del proceso se incrementa el tiempo de transformado. Una mejoría en la cohesión de la masa se consigue de diferentes maneras. O bien se incrementa la concentración de reticulante, lo que reduce el tiempo de transformado. Para una misma concentración de reticulante se puede aumentar también el peso molecular del poliacrilato, lo que es posiblemente más eficaz. Según el perfil de exigencia deseado de la masa o del producto se deberán adaptar los parámetros mencionados antes del modo apropiado.

40 El poliacrilato que se va a fabricar con el procedimiento conforme a la invención se emplea en particular como composición adhesiva, en particular como composición adhesiva para una cinta adhesiva, donde la composición adhesiva de acrilato se presenta como una película de una o dos caras sobre una lámina soporte. Además el poliacrilato se puede emplear como soporte viscoelástico para cintas adhesivas revestidas por un lado o por los dos lados con composición adhesiva. El soporte viscoelástico forma entonces principalmente la capa media de las cintas adhesivas construidas a base de tres capas.

45 Por lo tanto el objetivo de la invención son también las cintas adhesivas de una o dos caras, que constan de una, o en el caso de cintas adhesivas de doble cara, de una o dos caras de composición adhesiva provista de materiales de relleno conforme a la invención, en particular de harina de madera. Otro objetivo de la invención son las capas adhesivas como tal sin soporte (en especial, las cintas adhesivas sin soporte, cintas adhesivas de transferencia).

50 Este procedimiento es especialmente adecuado para fabricar cuerpos moldeados tridimensionales, adhesivos o incluso no adhesivos. Una ventaja importante de este procedimiento es que no existe una limitación en el grosor de capa del poliacrilato que se va a reticular en presencia de un procedimiento de endurecimiento por rayos UV y ESH. Respecto a la elección de la máquina de moldeo o de recubrimiento se puede fabricar cualquier tipo de configuraciones, que luego en unas condiciones suaves pueden ser reticuladas para tener la resistencia deseada.

55 Este procedimiento es especialmente adecuado también para la fabricación de capas especialmente gruesas, en particular de capas adhesivas o de capas de acrilato viscoelásticas con un grosor superior a 80 μm . Este tipo de capas son difíciles de fabricar con la técnica del disolvente (formación de burbujas, velocidad de revestimiento muy lenta, el pegado de capas finas una sobre otra es costoso y quedan puntos débiles).

60 El objetivo de la invención son también las capas adhesivas y con las capas adhesivas los materiales soporte revestidos por uno o por los dos lados (cintas adhesivas), en los cuales el grosor de capa de la capa adhesiva es al menos de 80 μm , en particular de cómo mínimo 100 μm y muy especialmente de al menos 200 μm .

Las capas adhesivas gruesas pueden rellenarse con acrilato puro o mezclado con resina o con materiales de relleno orgánicos o inorgánicos. Según el procedimiento conocido son posibles capas espumadas de poro abierto o de poro cerrado. Como método de espumación es posible la espumación a través de gases comprimidos como el nitrógeno o el CO₂, o bien la espumación a través de medios de hinchamiento como la hidracina o los microglobos expandibles. En caso de utilizar microglobos expandibles se activa la masa o la capa moldeada preferiblemente por aporte de calor. La espumación se puede llevar a cabo en una extrusora o tras el recubrimiento. Puede ser conveniente que se pueda alisar la capa espumada mediante rodillos adecuados o láminas de separación. Para la fabricación de capas análogas de espuma se pueden añadir también esferas huecas de vidrio o microglobos poliméricos ya expandidos al adhesivo fundido de acrilato reticulado térmicamente.

En particular con este procedimiento se pueden fabricar también gruesas capas, que se podrán emplear como capa soporte en las cintas adhesivas revestidas por ambos lados con la composición adhesiva. En particular se prefieren las capas espumadas y rellenas que se pueden utilizar como capas soporte para cintas adhesivas tipo espuma. Incluso en estas capas es importante añadir al poliacrilato esferas macizas de vidrio, esferas huecas de vidrio o microglobos expandibles antes de la adición del reticulante térmico. En el caso de utilizar microglobos expandibles, la masa o la capa moldeada se activará por medio del aporte de calor. La espumación puede realizarse en una extrusora o tras el recubrimiento. Puede ser conveniente alisar la capa espumada por medio de los adecuados rodillos o láminas de separación o bien mediante el pegado de una composición adhesiva revestida de un material separador. A una capa viscoelástica, tipo espuma de este tipo se le puede adherir pegando una capa adhesiva por al menos uno de los lados. Es preferible que el pegado se realice por ambos lados con una capa de poliacrilato previamente sometida a un tratamiento corona. Se pueden pegar capas adhesivas previamente tratadas, es decir capas adhesivas sensibles a la presión y/o capas activables por el calor sobre la base de otros polímeros que no sea una base de acrilato, a una capa viscoelástica. Los polímeros de base adecuados son composiciones adhesivas a base de caucho natural, caucho sintético, copolímeros de bloque de acrilato, copolímeros de bloque de estireno, EVA, determinadas poliolefinas, poliuretanos especiales, éteres de polivinilo y siliconas. Sin embargo, se prefieren composiciones que no tengan un porcentaje notable de componentes capaces de migrar, que sean bien tolerados por el poliacrilato, que se difundan en una cantidad significativa en la capa de acrilato y allí modifiquen las propiedades. En lugar de pegar una capa adhesiva a ambos lados, también se puede emplear una capa de adhesivo de fusión o una capa adhesiva activable térmicamente, que se pegará por un lado. Este tipo de cintas adhesivas asimétricas permite la adherencia de sustratos críticos con elevada resistencia a la adherencia.

Otros materiales de relleno adecuados para una capa hotmelt de acrilato reticulada térmicamente son los geles de sílice hidrófilos o hidrófobos como los Aerosil o Ultrasil, materiales de relleno inorgánicos como la creta, el dióxido de titanio, el sulfato de calcio y de bario, pero también materiales de relleno orgánicos como esferas de polímero o fibras a base de celulosa, polietileno, polipropileno, poliamida, poliacrilonitrilo, poliéster, polimetacrilato y/o poliacrilato.

Otros comonómeros posibles pueden ser los macromonómeros que se polimerizan en el poliacrilato. Son adecuados los macromonómeros descritos en EP 1361260 B1, por ejemplo, el 2-poliestiroletilmetacrilato con un peso molecular Mw de 13000 g/mol. Estos macromonómeros modificados térmicamente con el hotmelt de acrilato se pueden emplear como composición adhesiva o como soporte viscoelástico.

Para determinadas aplicaciones se puede mejorar la cinta adhesiva conforme a la invención presente como producto intermedio gracias a una irradiación adicional por medio de rayos actínicos (por ejemplo, luz UV o rayos de electrones) o bien se puede adaptar a las exigencias requeridas.

Ejemplos

Los siguientes experimentos a modo de ejemplo deben aclarar la invención sin que al elegir los ejemplos indicados necesariamente deba verse limitada la invención.

Métodos de prueba:

Contenido en materia sólida:
El contenido en materia sólida es una medida del porcentaje evaporable en una solución polimérica. Se determina mediante un análisis gravimétrico donde se pesa la solución y luego se coloca en una estufa durante 2 horas a 120°C. Finalmente se pesa el residuo que ha quedado.
Valor K (según FIKENTSCHER):

El valor K es una medida del tamaño molecular medio de las sustancias altamente poliméricas. Para su medición se preparan soluciones poliméricas toluólicas de 1g/100 ml y con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG se determinan sus viscosidades cinemáticas.

Tras la normalización respecto a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, que permite calcular el valor K según FIKENTSCHER (polímero 8/1967, 381 ff.)

5 Cromatografía de permeación en gel GPC

La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad PD se realizaba por medio de la cromatografía de permeación en gel en 100 μ l de muestra filtrada (concentración de muestra 4 g/l). Como eluyente se empleaba el tetrahidrofurano con un 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se llevaba a cabo a 25°C. Como columna se empleaba una columna del tipo PSS-SDV 5 μ m, 10^3 Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se empleaban columnas del tipo PSS-SDV 5 μ m, 10^3 Å, así como 10^5 Å y 10^6 Å con respectivamente ID 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; Detección por medio del refractómetro diferencial Shodex R171). La cantidad de flujo era de 1,0 ml por minuto. La calibración se realizaba frente al estándar de PMMA (calibración de metacrilato de polimetilo).

15 Prueba de fuerza de adherencia 180°

Como prueba a analizar se recubría por un lado un soporte de poliéster estándar con un grosor de 23 μ m con la composición autoadhesiva a analizar (aplicación de composición autoadhesiva tal como se indica en las tablas). Una tira de 20 mm de ancho de la muestra de cinta adhesiva se colocaba sobre la placa de acero. Las placas de acero se lavaban dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Las tiras adhesivas se apretaban contra el sustrato dos veces con un peso de 2 kg. Seguidamente la cinta adhesiva se estiraba a una velocidad de 300 mm/min y en un ángulo de 180° del sustrato. Los resultados de la medición se indican en N/cm y se obtienen de tres mediciones. Todas las mediciones se realizan a temperatura ambiente.

25 Análogamente se determinaba la fuerza adhesiva de polietileno (PE). Como base adhesiva definida (placa adhesiva) se empleaba una placa de polietileno, que se había fabricado a partir de granulado HDPE Hostalen GC7260 Firma Basell en un proceso de fundición inyectada. Antes de realizar una medición la placa se lavaba con etanol. Una tira de 20 mm de ancho del soporte estándar de poliéster se colocaba sobre la base o el soporte bajo una carga de 2 kg. Justo después se estiraba la cinta adhesiva en un ángulo de 180° del sustrato con una velocidad de 300 mm/min y se medía la fuerza necesaria para ello a temperatura ambiente. El valor de medición (en N/cm) se obtenía como valor medio de tres mediciones individuales. Para la calibración del proceso de medición se analizaba una cinta adhesiva de prueba comercial con el fin de investigar los recubrimientos no adherentes (tipo "tesa 7475" de Tesa AG; fuerza adhesiva al acero según la especificación: 31,25 N/25 mm) conforme a este proceso de medición; la fuerza adhesiva averiguada a la placa de prueba de polietileno era de 4,5 N/cm.

35 Tiempo de cizallamiento

40 Como muestra a investigar se recubría por un lado un soporte de poliéster estándar con un grosor de 23 μ m con la composición adhesiva a investigar (aplicación de la composición adhesiva tal como se indica en las tablas). Una tira de 13 mm de ancho de cinta adhesiva se aplicaba sobre una superficie de acero lisa, que se había lavado con acetona tres veces y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación era de 20 mm*13 mm (longitud*anchura). Seguidamente se colocaba un peso de 2 kg sobre la cinta y se apretaba cuatro veces sobre el soporte de acero. A temperatura ambiente se colocaba un peso de 1 kg sobre la cinta adhesiva. Los tiempos de cizallamiento medidos se indican en minutos y corresponden al valor medio de las tres mediciones. La medición se realizaba a una temperatura normal (23°C, 55% humedad relativa) y a 70°C en una estufa.

Fabricación de los polímeros de base para los ejemplos

50 A continuación se ha descrito la preparación de los polímeros de partica. Los polímeros investigados se fabrican de forma convencional en solución a través de una polimerización radical libre.

HEMA = metacrilato de hidroxietilo

AIBN = (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

Perkadox 16 = bis-(4-t-butilciclohexil) peroxidicarbonato

55 Polímero de base 1

60 Un reactor convencional para las polimerizaciones radicales se llenaba con 27 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 27,0 kg de acrilato de n-butilo, 4,8 kg de acrilato de metilo, 0,6 kg de ácido acrílico y 0,6 kg de ácido acrílico y 0,6 kg de HEMA en 40 kg de acetona/isopropanol (92,5:7,5). Tras hacer circular gas nitrógeno durante 45 minutos se calentaba el reactor a 58°C y se añadían 30 g de AIBN. A continuación se calentaba el baño caliente externo a 75°C y se llevaba a cabo la reacción a esta temperatura exterior. Al cabo de 1 hora se añadían de nuevo 30 g de AIBN y al cabo de 4 horas se diluía la mezcla con 10 kg de acetona/isopropanol (92,5; 7,5).

Al cabo de 5 así como de 7 horas se iniciaba la reacción de nuevo con 90 g de Perkadox 16. Después de un periodo

de reacción de 22 h se interrumpía la polimerización y se enfriaba a temperatura ambiente. El poliácrlato tiene un valor K de 78, un contenido en sustancia sólida del 54,6% y un peso molecular medio de $M_w = 810000$ g/mol, poli-dispersidad (M_w/M_n)=7,3

5 Procedimiento 1: Concentración /fabricación adhesivos termofundibles:

10 Los copolímeros de acrilato funcionalizados con grupos hidroxilo (polímeros de base) son liberados del disolvente por medio de una extrusora de un solo husillo BERSTORFF (extrusora de concentración). A modo de ejemplo se representan aquí los parámetros de la concentración del polímero de base 1. La velocidad del husillo era de 170 U/min, la corriente del motor de 17 A, y se alcanzaba un promedio de 62,3 kg de masa fluida/hora. Para la concentración se colocaba un vacío en 3 tres cabinas distintas. Las presiones eran respectivamente de 340 mbar, 50 mbar y 7 mbar, por lo que el vacío más bajo se hacía en la primera cabina. La temperatura de salida del hotmelt concentrado era de 105°C. El contenido en materia sólida era del 99,7% tras esta etapa de concentración.

15 Procedimiento 2: Fabricación de adhesivo termofundible modificado con resina

20 Los adhesivos de masa fundida de acrilato fabricados según el procedimiento 1 antes mencionado se transportaban directamente a una extrusora de doble husillo WELDING (WELDING Engineers, Orlando, USA; modelo 30 MM DWD; diámetro del husillo 30 mm, longitud del husillo 1 = 1258 mm; longitud del husillo 2 = 1081 mm; 3 zonas). A través de un sistema de dosificación de la materia sólida se añadía a la zona 1 un 30% en peso de resina Dertophene T110 (fabricante DRT, Francia) y se mezclaba de forma homogénea. A modo de ejemplo se presentan los parámetros para la mezcla de resina con el polímero de base 1. La velocidad era de 474 U/min, la corriente del motor de 44 A, el producto transformado era de 31,3 kg/h. Las temperaturas de las zonas 1 y 2 eran respectivamente de 100°C, la temperatura de la masa fundida en la zona 1 de 112°C y la temperatura de la masa a la salida (zona 3) de 90°C.

25 Procedimiento 3: Fabricación de adhesivo termofundible modificado con material de relleno, mezcla con el reticulante térmico

30 El adhesivo termofundible de acrilato fabricado según los procedimientos 1-2 se fundía en una extrusora de alimentación (extrusora de transporte de un solo husillo de la empresa TROESTER) y con éste como masa fundida polimérica se transportaba a una extrusora de doble husillo (Fa. LEISTRITZ, Alemania, Bez. LSM 30/34). La máquina se calentaba eléctricamente por fuera y se enfriaba mediante aire a través de distintos sopladores. La geometría de los husillos de mezcla se elegía de manera que con una buena distribución de la harina de madera y del sistema de reticulación en la matriz polimérica se garantizaba al mismo tiempo un tiempo de transformado de la masa adhesiva en la extrusora. Para ello los ejes de mezcla de la extrusora de doble husillo se disponían de tal forma que se alteraban los elementos de mezcla y de transporte. La adición de materiales de relleno o de harina de madera y del correspondiente sistema de reticulación se realiza con el equipo de dosificación adecuado en varios lugares, en las zonas de transporte libres de presión de la extrusora de doble husillo. Para la dosificación del sistema de reticulación se emplean asimismo medios auxiliares. En caso de necesidad se puede acoplar una bomba de vacío a la extrusora de doble husillo, para liberar la composición adhesiva de las entradas de gas. La composición adhesiva bien compacta es conducida a una tobera de reparto a través de una bomba conectada a la extrusora de mezcla.

45 Según el objetivo de la aplicación de la cinta adhesiva se pueden emplear distintas calidades en los materiales de relleno y en las harinas de madera/sustancias de madera. La lista siguiente muestra los detalles de algunos tipos de materiales de madera de la empresa HOLZMÜHLE WESTERKAMP GMBH, ALEMANIA.

Tipo C 160

- 50 - Madera de coníferas, estructura fibrosa/de grano, contenido en humedad 5±2%, color amarillo claro
- Análisis granulométrico (Retsch Laborsieb): Distribución de tamaños de grano/fibra
- > 200 µm - 0%
- > 280 µm - 0%
- > 100 µm - 20%
- > 80 µm - 25%
- 55 - < 80 µm - 53%

Tipo C 120

- Madera de coníferas, estructura fibrosa/de grano, contenido en humedad 5±2%, color gris claro
- Análisis granulométrico (Retsch Laborsieb): Distribución de tamaños de grano/fibra
- > 280 µm - 0%
- 60 - > 280 µm - 0%
- > 200 µm - 5,6%
- > 160 µm - 23,5%
- > 80 µm - 48,5%
- < 80 µm - 22,4%

Tipo WF 8040

- Madera de coníferas, estructura fibrosa/de grano, contenido en humedad 5±2%, color gris claro
- Análisis granulométrico (Retsch Laborsieb): Distribución de tamaños de grano/fibra
- > 1000 µm - 0%
- > 800 µm - 0%
- > 500 µm - 40%
- > 200 µm - 58%
- > 200µm - 2%

Tipo WF 4063

- Madera de coníferas, estructura fibrosa/de grano, contenido en humedad 82%, color amarillo claro
- Análisis granulométrico (Retsch Laborsieb): Distribución de tamaños de grano/fibra
- > 1000 µm - 1%
- > 800 µm - 7%
- > 500 µm - 35%
- > 200 µm - 52%
- < 200 µm - 5%

Antes de la mezcla con el polímero de base (ver ejemplos H1 hasta H7) se secaban los materiales de relleno de madera en un horno de aire a 115°C y se secaban durante 20 hasta 30 minutos en condiciones normales, hasta que se observaba que fluía bien.

El recubrimiento de las composiciones adhesivas conforme a la invención se lleva a cabo por medio de calandrias de 2 ó 3 rodillos según el procedimiento antes descrito.

A continuación se presentan ejemplos concretos para la fabricación de composiciones autoadhesivas y para el recubrimiento de cintas adhesivas conforme a la invención, sin que al elegir las formulaciones, configuraciones y parámetros del proceso la invención pueda verse limitada por ello.

Ejemplos H1 hasta H4

El polímero de base 1 se concentraba conforme al procedimiento 1 (contenido en material de relleno 99,7%) y seguidamente se mezclaba conforme al procedimiento 2 con un 30% en peso de resina Dertophene T 110. Esta masa Hotmelt de acrilato modificada por la resina se mezclaba conforme al procedimiento 3 con distintos contenidos de harina de madera seca del tipo C 120 (Fa. HOLXMÜHLE WESTERKAMP, Alemania) y con un 0,96% en peso (respecto al copolímero de acrilato) de poliisocianato alifático hidrófilo BAYHYDUR VS LS 2150/1 (Fa, BAYER MaterialScience) en la extrusora de doble husillo antes descrita. Para mejorar la capacidad dosificadora se diluía el diisocianato trimerizado con éster de fosfato líquido REOFOS 65 (Fa. GREAT LAKES, USA) en una relación 1 a 3. El tiempo de transformado del compuesto es en cada caso mayor a 5 minutos para una temperatura efectiva de salida de la masa de 85°C (ejemplo H1 – sin harina de madera) hasta de 125°C (ejemplo H4 – 29% de harina de madera) tras abandonar la extrusora LEISTRITZ. El revestimiento se realiza un tren de laminado de 2 rodillos (procedimiento 4.A) con temperaturas de la superficie de los rodillos de 100°C y aplicaciones de masa de 278 hasta 390 g/m² sobre una lámina de PET de 23 µm de grosor. Otros detalles así como los parámetros del proceso para la fabricación se encuentran en la tabla T1, De la cinta adhesiva fabricada se realizaban mediciones de la fuerza adhesiva sobre los sustratos de acero y polietileno (PE) así como pruebas para averiguar los tiempos de cizallamiento a temperatura ambiente. Los resultados de las investigaciones técnicas de los ejemplos H1 hasta H4 se reúnen en la tabla T2. Vale la pena destacar y ha sido algo inesperado para el experto el hecho de que la característica técnica de la cinta adhesiva rellena con un 17% en peso de harina de madera (ejemplo H2) es casi idéntica a la muestra no llenada (ejemplo H1) (para más detalles ver tabla T2).

Ejemplos H5 hasta H7

El polímero de base 1 se concentraba conforme al procedimiento 1 (contenido en material de relleno 99,7%) y seguidamente se mezclaba conforme al procedimiento 2 con un 30% en peso de resina Dertophene T 110. Esta masa Hotmelt de acrilato modificada por la resina se mezclaba conforme al procedimiento 3 con distintos contenidos de harina de madera seca del tipo C 160 (Fa. HOLXMÜHLE WESTERKAMP, Alemania) y con un 0,29 o 0,30% en peso (respecto al copolímero de acrilato) de poliisocianato alifático trimerizado (DESMODUR XP 2410, Fa, BAYER MaterialScience) en la extrusora de doble husillo antes descrita. Para mejorar la capacidad dosificadora se diluía el diisocianato trimerizado con éster de fosfato líquido REOFOS 65 (Fa. GREAT LAKES, USA) en una relación 1 a 4. El tiempo de transformado del compuesto es en cada caso mayor a 7 minutos para temperaturas de la masa de 100°C al abandonar la extrusora LEISTRITZ.

El revestimiento se realiza con una calandria de 3 rodillos (procedimiento 4.B), de manera que el rodillo central está

ES 2 405 622 T3

5 dotado de una superficie antiadhesiva del tipo AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania, y el rodillo 1 con la superficie adhesiva del tipo PALLAS SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNICK GMBH, Alemania. Los diámetros exteriores de los primeros dos rodillos son respectivamente de 300 mm, y el diámetro exterior del tercer rodillo de calandria es de 250 mm. Las temperaturas de los dos primeros rodillos ascendían a 100°C, y la del tercer rodillo era de 50°C. La temperatura de la tobera de distribución es de 100°C. Para velocidades de cinta de hasta 280 m/min y aplicaciones de masa de 83 y 97 g/m², el revestimiento de la masa adhesiva se realiza conforme al ejemplo H5 sobre un papel separador siliconado (papel glassine) y seguidamente se pega la composición autoadhesiva a una lámina de PET de 23 µm de grosor, siguiendo el procedimiento técnico pertinente. 10 Las composiciones autoadhesivas conforme a los ejemplos H6 y H7 se aplican directamente sobre la lámina PET de 23 µm de grosor.

En la tabla T1 se pueden hallar más detalles sobre las formulaciones, los parámetros de fabricación y el recubrimiento. Los resultados de las valoraciones técnicas se encuentran recogidos en la tabla T2.

15 Reticulante

BAYHYDUR VP LS 2150/1, Fa. BAYER MATERIALSCIENCE, Alemania, tipo de reticulante: Poliisocianato alifático, hidrófilo Desmodur XP2410, Fa. BAYER MATERIALSCIENCE, Alemania, tipo de reticulante: poliisocianato alifático trimerizado 20

Tabla T1

Adición de la harina de madera y reticulante, revestimiento														
Ejemplo	Polímero de base		% en peso material relleno	Reticulante – tipo y cantidad (% reticulante en polímero)	Rendimiento DSE (kg/h)	Revoluciones DSE (1/min)	Temperatura teórica DSE (°C)	Toma de corriente DSE (A)	Presión de salida DSE (bar)	Temperatura de la masa según DSE (°C)	Método revestimiento, temperaturas de rodillos 1/2/3(°C)	Tiempo de transformado (min)	Aplicación de masa (g/m ²)	Grosor de capa (µm)
H1	Polímero base 1	Polímero base 1	--	0.96% Bayhydur VPLS 2150/1	11,0	100	80	14	23	85	Procedimiento 4.A 100/100/-	>5	278	280
H2	Polímero base 1	Polímero base 1	17% material de madera C.120	0.96% Bayhydur VPLS 2150/1	13,0	105	80	14	22	98	Procedimiento 4.A 100/100/-	>5	289	287
H3	Polímero base 1	Polímero base 1	23% material de madera C.120	0.96% Bayhydur VPLS 2150/1	13,0	280	80	14	16	125	Procedimiento 4.A 100/100/-	>5	360	356
H4	Polímero base 1	Polímero base 1	29% material de madera C.120	0.96% Bayhydur VPLS 2150/1	13,0	280	80	14	16	125	Procedimiento 4.A 100/100/-	>5	390	393
H5	Polímero base 1	Polímero base 1	---	0.15% Desmodur XP2410	10,5	100	80	13	20	100	Procedimiento 4.b 100/100/50	>7	83	83
H6	Polímero base 1	Polímero base 1	5% material de madera C.160	0.15% Desmodur XP2410	11,5	100	80	13	20	95	Procedimiento 4.B100/100/50	>7	89	88
H7	Polímero base 1	Polímero base 1	10% material de madera C.160	0.15% Desmodur XP2410	12,0	100	80	14	21	99	Procedimiento 4.B 100/100/50	>7	97	97

Tabla T1: Detalles sobre las fórmulas, los parámetros de fabricación y el revestimiento

Tabla T2

Ejemplo	Composición en % en peso (polímero de base, materiales de relleno, reticulante)	Soporte	Aplicación de la masa (g/m ²)	Fuerza adherente al acero (N/cm)	Fuerza adherente al PE (N/cm)	Tiempo de cizallamiento 5N 23°C (min)
H1	-	Lámina de poliéster de 23 µm	278	9,3	3,9	4560
H2	17% material de madera C 120	Lámina de poliéster de 23 µm	289	9,1	3,8	990
H3	23% material de madera C 120	Lámina de poliéster de 23 µm	360	8,3	1,1	1260
H4	29% material de madera C 120	Lámina de poliéster de 23 µm	390	3,2	0,6	210
H5	---	Lámina de poliéster de 23 µm	83	10,6	5,2	2980
H6	5% material de madera C 160	Lámina de poliéster de 23 µm	89	10,5	4,9	2100
H7	10% material de madera C 160	Lámina de poliéster de 23 µm	97	10,4	5,1	1080

Tabla T3: Peso (MA) de la muestra fabricada en comparación con el grosor de capa

Ejemplo	MA (g/m ²)	Grosor (μm)	Grosor (g/cm ³)	% en peso madera
H1	278	280	0,99	0
H2	289	287	1,01	17
H3	360	356	1,01	23
H4	390	393	0,99	29
H5	83	83	1,00	0
H6	89	88	1,01	5
H7	97	97	1,00	10

Mediante la composición adhesiva conforme a la invención se obtiene un sistema adhesivo que está dotado de forma sorprendente con materiales de relleno fáciles de obtener en el comercio, en particular harinas de madera y de corcho, sin que se modifique de forma significativa el grosor de la masa, es decir el peso superficial en caso de revestimientos para la fabricación de cintas adhesivas, en lo que se refiere a la masa adhesiva no mezclada con este tipo de materiales de relleno. Las propiedades técnicas de adherencia de la masa adhesiva se mantienen incluso después de la mezcla con los materiales de relleno. La mezcla con los materiales de relleno apenas influye en el comportamiento de la viscosidad de la masa adhesiva.

En el caso de materiales de relleno se trata de materiales renovables orgánicos, que tanto en la fabricación como en la aplicación se trata de materiales no contaminantes, de manera que las masas adhesivas – en comparación con los productos que se mezclan con aditivos químicos – presentan ventajas tanto para la salud como de tipo ecológico. Los materiales de relleno orgánicos, en particular la madera y/o el corcho, tienen la ventaja de su ligereza en caso de una resistencia elevada y tienen larga vida incluso en unas condiciones climáticas críticas. Poseen propiedades anisótropas (por ejemplo, en lo que se refiere a la resistencia longitudinal y transversal).

Para el experto puede ser totalmente inesperado el empleo de materiales de relleno para las composiciones adhesivas sensible a la presión, cuyos isocianatos se añaden con la finalidad de una reacción de reticulación suave. No se han observado las posibles reacciones secundarias, en particular entre los componentes que contienen grupos hidróxido de los materiales de relleno orgánicos y de los reticulantes térmicos, de manera que no se producen gelificaciones ni reacciones de disgregación de la composición adhesiva.

La composición adhesiva conforme a la invención es por tanto especialmente adecuada para la fabricación de cintas adhesivas, puesto que a pesar de la existencia de materiales de relleno orgánicos se puede conseguir un revestimiento muy homogéneo y uniforme. Una ventaja especial de la capa de hotmelt de acrilato reticulada térmicamente es que estas capas, tanto si se emplean como soporte viscoelástico o como composición adhesiva, no tienen un perfil de reticulación para una misma calidad de superficie, al contrario de las capas reticuladas por UV y ESH (reticulación homogénea). De ese modo el equilibrio entre propiedades adhesivas y cohesivas por medio de la reticulación se puede guiar idealmente y ajustar para toda la capa. En el caso de capas reticuladas por radiación química queda siempre un lado o una parte de la capa más o menos reticulada.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición adhesiva sensible a la presión que contiene materiales de relleno orgánicos, que se obtienen a través de un proceso, en el cual
- 10 - en la masa fundida se añade un reticulante a un copolímero de poliacrilato ("Poliacrilato") a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico,
 - al menos un relleno orgánico se ha añadido o se añadirá al poliacrilato,
 - el poliacrilato junto con el reticulante y el material de relleno son transportados a una unidad de revestimiento, donde se aplica a una capa en forma de tira o rollo de otro material y tras dicha aplicación se reticula,
 que se caracteriza por que
- 15 - el reticulante es un isocianato,
 - una parte del éster de ácido acrílico y/o de éster de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios y
 - al menos un material de relleno orgánico es una materia prima renovable y la parte de material de relleno orgánico en la composición adhesiva es del 1 al 30% en peso.
- 20 2. Composición adhesiva sensible a la presión conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que los materiales de relleno orgánicos se eligen del grupo siguiente formado por madera, corcho, cáñamo, lino, hierbas, juncos, paja, heno, cereales, maíz y constituyentes de los materiales antes mencionados, como cortezas o aristas.
- 25 3. Composición adhesiva sensible a la presión conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que los materiales de relleno orgánicos se presentan como partículas trituradas de forma muy fina.
- 30 4. Composición adhesiva sensible a la presión conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por que el tamaño de al menos el 99% de las partículas del material de relleno no excede los 1000 µm, definiéndose el tamaño como el diámetro en el caso de partículas prácticamente redondas o bien la longitud máxima en el caso de partículas alargadas.
- 35 5. Composición adhesiva sensible a la presión conforme a la reivindicación 4, que se caracteriza por que al menos el 80% de las partículas del material de relleno tienen un tamaño inferior a 200 µm.
6. Procedimiento para preparar una composición adhesiva sensible a la presión, en el cual
- 40 - en la masa fundida se añade un reticulante a un copolímero de poliacrilato ("Poliacrilato") a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico,
 - al menos un relleno orgánico se ha añadido o se añadirá al poliacrilato,
 - el poliacrilato junto con el reticulante y el material de relleno son transportados a una unidad de revestimiento, donde se aplica a una capa en forma de tira o rollo de otro material y tras dicha aplicación se reticula,
 que se caracteriza por que
- 45 - el reticulante es un isocianato,
 - una parte del éster de ácido acrílico y/o de éster de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios y
 - al menos un material de relleno orgánico es una materia prima renovable y la parte de material de relleno orgánico en la composición adhesiva es del 1 al 30% en peso.
- 50 7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, que se caracteriza por que el reticulante térmico es un isocianato trimerizado.
- 55 8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 hasta 7, que se caracteriza por que la unidad de revestimiento es una calandria de revestimiento de varios cilindros.