

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 715**

51 Int. Cl.:

**C09J 7/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2009 E 09761607 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2288667**

54 Título: **Masa autoadhesiva con mejor comportamiento de arrancado**

30 Prioridad:

**10.06.2008 DE 102008027501**

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

**24.10.2013**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
Quickbornstrasse 24  
20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**JAUER, STEPHAN y  
PAPENBROOCK, MARTEN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 426 715 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Masa autoadhesiva con mejor comportamiento de arrancado

5 La presente invención se refiere a masas autoadhesivas basadas en acrilato, con aditivos reguladores de la fuerza de separación, así como al uso de compuestos reguladores de la fuerza de separación en una masa autoadhesiva de acrilato.

10 Al final del proceso de fabricación, las cintas adhesivas recubiertas de adhesivo por una o ambas caras se devanan formando casi siempre un rollo en forma de espiral de Arquímedes. En el caso de las cintas adhesivas de doble cara, para evitar que las masas autoadhesivas entren mutuamente en contacto, o en el caso de las cintas adhesivas de una sola cara, para evitar que la masa autoadhesiva se pegue sobre el soporte, las cintas adhesivas se extienden, antes de enrollarlas, sobre un material de recubrimiento (también llamado material separador) que se devana junto con la cinta. El especialista ya conoce este tipo de materiales de recubrimiento con los nombres de revestimiento  
15 separador o forro. Además de usarlos para recubrir cintas adhesivas de simple o doble cara, también se emplean forros para tapar etiquetas.

20 El forro (papel separador, lámina separadora) no forma parte de una cinta adhesiva o de una etiqueta, solo es un medio auxiliar para su fabricación, almacenamiento o procesamiento posterior por troquelado. Además, al contrario que un soporte de cinta adhesiva, el forro no va unido de manera fija con una capa de adhesivo.

25 Las masas de recubrimiento antiadhesivas se usan ampliamente en la elaboración de forros para revestir, sobre todo, materiales planos como papeles o láminas, con el fin de reducir la tendencia de los productos adherentes a pegarse sobre estas superficies.

La patente WO 2006/073920 A2 describe métodos para proteger componentes internos de un aparato óptico con la ayuda de una capa aplicada sobre la superficie, que contiene el producto de reacción de una mezcla formada por un componente monomérico fluorado y al menos un reticulante fluorado.

30 La patente US 2006/020067 A1 describe una poliolefina amorfa sindiotáctica que consta de  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> en más de un 50%. También se describen composiciones basadas en estos polímeros.

35 La patente US 2003/049441 A1 tiene por objeto forros antiadherentes basados en un recubrimiento poco adhesivo que consta de 99 – 33% en peso de un polímero acrílico fluorado y 1 – 67% en peso de un aceite fluorado.

40 La patente US 6204350 B1 tiene por objeto composiciones curables por humedad, basadas en grupos funcionales silano y sustancias generadoras de ácidos. Estas composiciones están formadas como sistemas de “curado bajo demanda” y se basan en la liberación de ácido tras la excitación, por ejemplo, mediante aporte de calor, radiación lumínica o microondas. El ácido liberado produce a su vez la reticulación de los polímeros.

45 La patente US 6074747 describe elementos autoadhesivos adyacentes no rotulables, por ejemplo etiquetas o sellos, presentados en forma de rollos o montones. En su cara anterior llevan un recubrimiento antiadherente endurecido y al dorso una capa autoadhesiva. La capa antiadherente comprende un polímero, que puede ser de silicona, y ciertas partículas de resina o dominios de partículas de resina.

50 Cuando se enrolla una cinta adhesiva de doble cara provista de forro, normalmente se pega sobre un soporte por la cara de masa autoadhesiva libre, es decir, la que no lleva forro. La otra cara de masa autoadhesiva se pega sobre la superficie del forro aplicado, en suficiente medida para permitir el manejo de la cinta adhesiva.

Evidentemente el forro debe poder arrancarse de la cinta adhesiva. El forro en sí o su separación de la cinta no debe perjudicar esencialmente la adherencia de la masa autoadhesiva en su uso posterior.

55 Igual importancia tiene la estabilidad duradera del recubrimiento antiadherente (también denominado recubrimiento separador) del forro, es decir la antiadhesión, para garantizar la función de este recubrimiento y las propiedades de la masa autoadhesiva cubierta con el forro.

60 Como recubrimiento separador se utilizan frecuentemente sistemas de silicona reticulables, entre ellos las mezclas de catalizadores de reticulación y los llamados polisiloxanos termoendurecibles que reticulan por condensación o adición. Para los sistemas de silicona que reticulan por condensación la masa suele llevar compuestos de estaño como catalizadores de reticulación, por ejemplo diacetato de dibutilestaño.

65 Los recubrimientos separadores a base de silicona que reticulan por adición endurecen mediante hidrosililación. Estos sistemas de separación comprenden habitualmente los siguientes componentes: un polidiorganosiloxano alquenilizado (en concreto polímeros lineales con grupos alquenilo terminales), un agente reticulante de poliorgano-hidrosiloxano y un catalizador de hidrosililación.

Como catalizadores para los sistemas de silicona que reticulan por adición (catalizadores de hidrosililación) se ha impuesto, por ejemplo, el platino o compuestos de platino, como por ejemplo el catalizador de Karstedt [un complejo de Pt(0)].

5 Asimismo pueden usarse catalizadores fotoactivos, los llamados fotoiniciadores, en combinación con siloxanos de reticulación catiónica endurecibles por UV, basados en epoxi y/o viniléter, o con siloxanos de reticulación radicalaria endurecibles por UV, como por ejemplo los siloxanos modificados con acrilato. También se pueden usar acrilatos de silicona endurecibles por radiación electrónica. Los respectivos sistemas pueden llevar además otros aditivos, como estabilizantes o agentes extensibilizantes, en función del uso.

10 Además se conocen distintos tipos de masas de organopolisiloxano reticulables por calentamiento o por radiación. Cabe citar, tal como se describen por ejemplo en la patente DE 600 01 779 T2, las masas que reticulan por reacción de adición, en concreto por tratamiento térmico de una mezcla formada por un organopolisiloxano con átomos de hidrógeno directamente unidos a los átomos de silicio y un organopolisiloxano con grupos vinilo directamente unidos a los átomos de silicio, en presencia de un catalizador de hidrosililación.

15 También se pueden usar masas de organopolisiloxano fotopolimerizables. Cabe citar, por ejemplo, las masas que reticulan por reacción entre organopolisiloxanos provistos de radicales de hidrocarburo directamente unidos a los átomos de silicio y sustituidos con grupos (met)acrilato, en presencia de un fotosensibilizador (véanse las patentes EP 0 168 713 B1 o DE 38 20 294 C1). Asimismo se pueden emplear masas en que la reacción de reticulación se produce entre organopolisiloxanos provistos de radicales de hidrocarburo directamente unidos a los átomos de silicio y sustituidos con grupos mercapto y organopolisiloxanos con grupos vinilo directamente unidos a los átomos de silicio, en presencia de un fotosensibilizador. Estas masas se describen por ejemplo en la patente US 4,725,630 A1.

20 Con el empleo de las masas de organopolisiloxano provisto de radicales de hidrocarburo directamente unidos a los átomos de silicio y sustituidos con grupos epoxi, descritas por ejemplo en la patente DE 33 16 166 C1, la reacción de reticulación es inducida por una cantidad catalítica de ácido resultante de la fotodescomposición de catalizadores de sal de onio añadidos. Otras masas de organopolisiloxano curables mediante un mecanismo catiónico son sustancias que presentan, por ejemplo, grupos terminales de propeniloxisiloxano.

25 Entre las siliconas citadas, las de mayor importancia económica son las que reticulan por adición (endurecibles por hidrosililación). Sin embargo una característica indeseada de estos sistemas es su sensibilidad a venenos catalíticos, como por ejemplo compuestos metálicos, compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno (véase para tal caso "Chemische Technik, Prozesse und Produkte" [Química industrial, procesos y productos] de R. Dittmeyer y otros, volumen 5, 5ª edición, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2005, capítulo 6-5.3.2, página 1142). En general se puede considerar a los dadores de electrones como venenos del platino (A. Colas, Silicone Chemistry Overview, Technical Paper, Dow Corning [Resumen de la química de las siliconas, artículo técnico]). La presencia de venenos catalíticos impide o reduce a una pequeña proporción la reacción de reticulación entre los distintos componentes de una laca antiadherente de silicona.

30 Por tanto durante la preparación de recubrimientos antiadhesivos de silicona se evita rigurosamente la presencia de venenos de contacto, sobre todo de venenos del platino.

35 Sin embargo el uso práctico de dichos recubrimientos antiadhesivos de silicona presenta una serie de desventajas.

40 El nivel de fuerza necesario para arrancar una masa autoadhesiva de un forro antiadherente de silicona se regula normalmente con resinas de silicona MQ (resinas de caucho de silicona-metilsilicona). Según las exigencias del producto se requiere un nivel diferente de fuerzas de arrancado, lo cual obliga a usar y por consiguiente también a almacenar varios forros antiadherentes con distinto contenido de resina MQ. Además es frecuente que los forros antiadherentes no puedan utilizarse inmediatamente después de ser producidos, debido a que las propiedades del forro no han alcanzado todavía un nivel constante. Esto se nota especialmente al medir las fuerzas de separación; en general disminuyen durante los primeros días y semanas después de la producción, hasta que llegan a un nivel constante. Este efecto se llama "postcurado" postreticulación. El tiempo entre la producción del forro antiadherente y el recubrimiento con masa autoadhesiva se denomina respectivamente tiempo de postcurado, de postreticulación o también de maduración. Según las exigencias del forro antiadherente y de la masa autoadhesiva empleada sobre el forro antiadherente el tiempo de maduración puede ser de varias semanas. El tiempo necesario de maduración obliga a guardar los forros antiadherentes producidos, lo cual supone costes de almacenamiento.

45 Otro problema es que a veces en los laminados de forros antiadherentes y masas autoadhesivas se observa un aumento de las fuerzas de arrancado durante el almacenamiento. Este efecto es conocido del especialista como "Adhesive Lock-up" [inmovilización adhesiva] o "Acrylic Lock-up" [inmovilización acrílica] en el caso concreto de los acrilatos. En según qué circunstancias este efecto impide total o parcialmente que el forro antiadherente se pueda separar de la masa autoadhesiva y por tanto el producto resulta inservible.

60 La presente invención tiene por objeto evitar los inconvenientes del estado técnico o al menos disminuirlos. En concreto se desea

- poder ajustar distintas fuerzas de arrancado entre una masa autoadhesiva acrílica, aplicada sobre un forro recubierto de silicona, y este forro, sin alterar la adherencia de la masa autoadhesiva,
- rebajar el tiempo de maduración necesario antes del uso del forro antiadherente y/o
- impedir la inmovilización acrílica.

5 El objetivo se resuelve mediante una masa autoadhesiva acrílica con aditivos que actúan como venenos de contacto para los catalizadores de hidrosililación (catalizadores de reticulación para sistemas de silicona que reticulan por adición). Este tipo de catalizadores de reticulación incluye por ejemplo rutenio, rodio, paladio, osmio, indio o, sobre todo, platino, sus complejos y compuestos y/o sistemas catalíticos formados por varios de estos catalizadores.

10 Con especial preferencia se escogen venenos de contacto que son eficaces para catalizadores de hidrosililación usuales como ácido cloroplatínico, acetilacetato de platino, complejos de haluros de platino(II) con compuestos insaturados – como por ejemplo etileno, propileno, organovinilsiloxanos, estireno -, hexametildiplatino,  $PtCl_2PtCl_3$ ,  $Pt(CN)_3$ .

15 Sobre todo se usan aditivos que actúan como venenos de contacto para los catalizadores que contienen platino. A tal fin son adecuados los compuestos de azufre, nitrógeno y/o fósforo que actúan como venenos de contacto para los catalizadores de platino.

20 Cuando en el marco de este documento se habla de masas autoadhesivas, aunque no se mencionen explícitamente también se incluyen las masas autoadhesivas basadas en metacrilatos y en acrilatos y metacrilatos, a no ser que se describan expresamente de otra manera.

25 La reivindicación 1 se refiere por consiguiente a una cinta adhesiva que comprende al menos una capa de una masa autoadhesiva acrílica y un forro provisto de un recubrimiento de silicona que comprende un polidiorganosiloxano alquenilizado, un reticulante de poliorganohidrosiloxano y un catalizador de hidrosililación, de tal manera que el recubrimiento de silicona está en contacto directo con la capa de masa autoadhesiva, caracterizada porque la masa autoadhesiva lleva uno o más venenos de contacto escogidos de la siguiente relación: aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolininas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres.

35 Las reivindicaciones secundarias se refieren a desarrollos del objeto de la presente invención, así como al uso de las respectivas masas autoadhesivas aditivadas para regular las fuerzas de arrancado que permiten separar el forro de la masa autoadhesiva. La expresión “regular las fuerzas de arrancado” comprende el ajuste de las fuerzas de arrancado a un determinado nivel, la reducción del tiempo de maduración, es decir el tiempo entre la preparación del forro antiadherente y su puesta en contacto con la capa de masa autoadhesiva (es decir, el ajuste temporal de las fuerzas de arrancado a un valor adecuado para la aplicación) y también la evitación de reacciones entre la masa autoadhesiva y la silicona (es decir, la evitación del correspondiente envejecimiento del sistema y por lo tanto de la variación de las fuerzas de arrancado con el tiempo). Dicho uso incluye por tanto todos los procesos que producen al menos uno de los efectos mencionados y mejor todos ellos.

40 Los venenos de contacto o venenos catalíticos son sustancias que cubren la superficie de un catalizador y así disminuyen temporal o permanentemente su acción o incluso lo desactivan totalmente, es decir, sustancias que al entrar en contacto con catalizadores los desactivan.

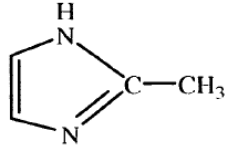
45 Como venenos de contacto, sobre todo del platino, se emplean según la presente invención uno o más compuestos elegidos de la siguiente relación:

- 50 aminas (p.ej. trietilamina, melamina, trietanolamina),  
 amidas (p.ej. dimetilformamida),  
 cianatos,  
 nitrilos (p.ej. adiponitrilo),  
 oximas (p.ej. 2-butoxima),  
 55 nitroso-compuestos (p.ej. alfa-nitroso-beta-naftol),  
 quelatos (p.ej. EDTA - etilendiaminotetraacetato, NTA – ácido nitriloacético),  
 oxazolininas (p.ej. 1,4-bis-oxazolinbenzeno),  
 tiocompuestos (p.ej. ácido tioacético, alitiourea, dodecilmercaptano, didodecil-3-3'-tiopropionato),  
 disulfuros (p.ej. disulfuro de dibencilo),  
 60 sales de estaño (p.ej. las que se usan en los recubrimientos antiadherentes de silicona catalizados con estaño),  
 fosfinas (p.ej. trifenilfosfina),  
 fosfitos (p.ej. trifenilfosfito),  
 compuestos de arsénico (p.ej. trifenilarsina),  
 compuestos de antimonio (p.ej. trifenilestibina),  
 65 selenuros (p.ej. selenuro de difenilo).

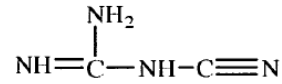
Como venenos de contacto también se pueden emplear heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres.

Los venenos de contacto, sobre todo del platino, utilizables con especial preferencia según la presente invención se eligen de la lista que comprende las siguientes sustancias:

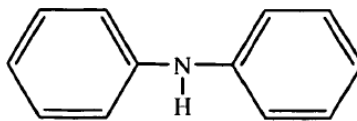
5



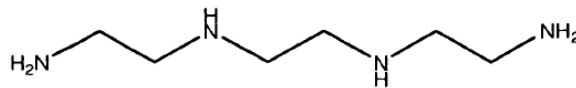
Dyhard MI-C  
2-Metil-1H-imidazol  
CAS: 693-98-1



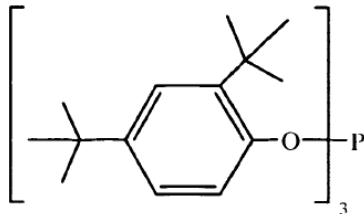
Dyhard 100S  
Diciandiamida  
CAS: 461-58-5



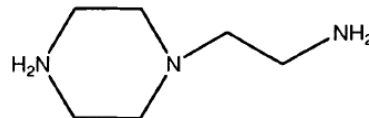
Difenilamina  
CAS: 122-39-4



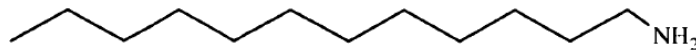
Trietilentetramina  
CAS: 112-24-3



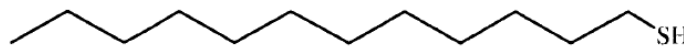
Irgafos 168  
Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito  
CAS: 31570-04-4



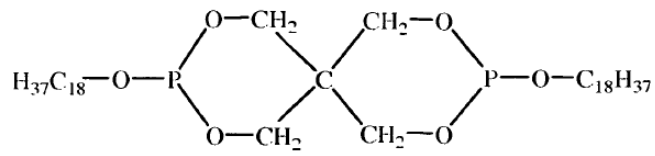
N-(2-aminoetil)piperazina  
CAS: 140-31-8



Dodecilamina  
CAS: 124-22-1

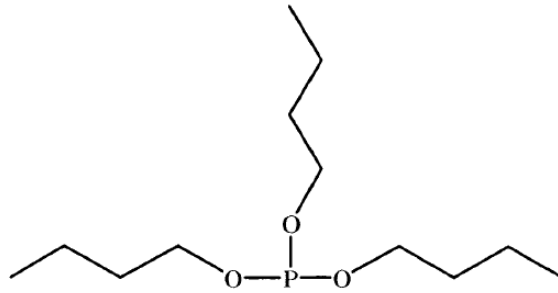


Dodecilmercaptano  
CAS: 112-55-0



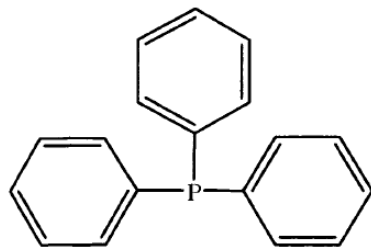
Weston 618 F  
Diestearil pentaeritritol difosfito

CAS: 3806-34-6



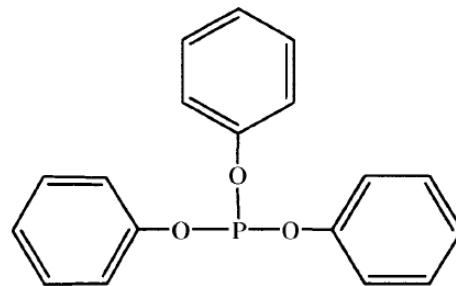
Tributilfosfito

CAS: 102-85-2



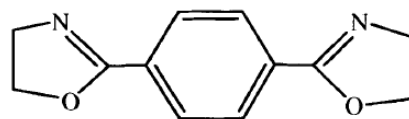
Trifenilfosfina

CAS: 603-35-0

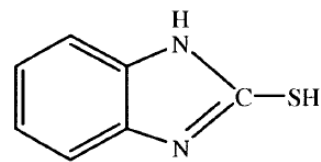


Trifenilfosfito

CAS: 101-02-0

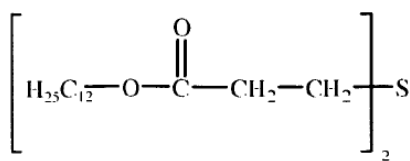


1,4-Bis-oxazolinbenceno

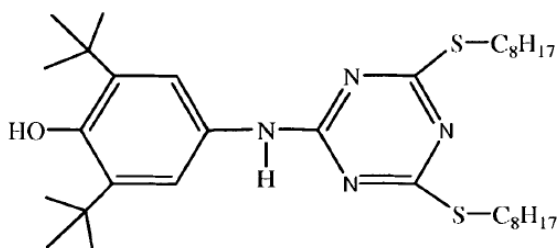


Merbol

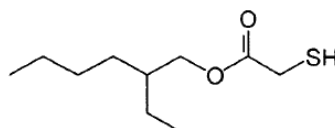
CAS: 00633-9



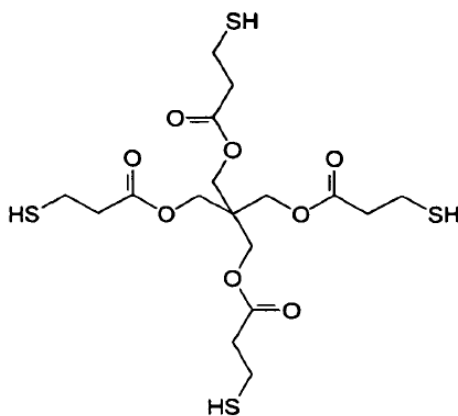
**Irganox PS 800**  
 Didodecil-3-3'-tiopropionato  
 CAS: 123-28-4



**Irganox 565**  
 2,4-Bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-anilino)-1,3,5-triazina  
 CAS: 991-84-4



CAS: 25103-09-7  
 2-Etilhexiltioglicolato



CAS: 231-472-8  
 Pentaeritritol-tetra(3-mercaptopropionato)

La cantidad de venenos de contacto empleada en la masa autoadhesiva es preferiblemente de hasta un 10% en peso, con especial preferencia de 0,0001 hasta 5% en peso, sobre todo de 0,001 hasta 1% en peso.

5 Las fuerzas necesarias para arrancar la capa adhesiva del forro antiadherente se pueden ajustar directamente mediante la cantidad de veneno de platino añadida. Así – en función de la capacidad complejante del veneno de platino – pequeñas cantidades de veneno de platino, por ejemplo del orden de hasta un 0,01% en peso, sobre todo del orden de 0,0008 hasta 0,0065% en peso, producen una buena capacidad de arrancado, pero aún con fuerzas  
 10 relativamente elevadas y una suficiente estabilidad temporal.

Para ajustar las fuerzas de arrancado a un nivel medio conviene aumentar la cantidad de veneno de platino en la masa autoadhesiva, por ejemplo hasta un intervalo de 0,005 hasta 0,1% en peso, sobre todo de 0,008 hasta 0,065% en peso.

15 Si se desea reducir aún más las fuerzas de arrancado, la cantidad de veneno de platino en la masa autoadhesiva se

elige ventajosamente del 0,05 hasta el 1% en peso, sobre todo del 0,08 hasta el 0,65% en peso. Así, las fuerzas de arrancado pueden rebajarse sustancialmente de nuevo y se puede constatar un efecto especialmente bueno en relación con la inmovilización acrílica.

5 De forma muy ventajosa, sobre todo en el caso de pequeñas cantidades de veneno de platino, se procede aplicando continuamente la masa autoadhesiva aditivada sobre el forro recién preparado y reticulando rápidamente la masa autoadhesiva, sobre todo a temperatura elevada. La presencia de venenos de contacto, sobre todo de venenos de platino, impide en concreto, parcial o totalmente, una reacción de reticulación catalizada (especialmente por platino) entre los grupos carboxilo de la masa autoadhesiva acrílica y los grupos Si-H del reticulante de silicona existentes en el forro antiadherente. En otras palabras, los venenos de contacto, sobre todo los de platino, pueden influir en las reacciones que ocurren en la interfase silicona/masa autoadhesiva. Cuanto mayor es el contenido de compuestos venenosos del platino, más se impide la reacción entre la masa autoadhesiva y el recubrimiento de silicona, y por tanto disminuyen las fuerzas necesarias para separar el forro de las capas autoadhesivas acrílicas.

15 La masa autoadhesiva acrílica de la presente invención contiene al menos un poliacrilato. En este caso se trata de un producto polimerizado por polimerización radicalaria de monómeros acrílicos, entendiéndose también como tales los monómeros metacrílicos y, dado el caso, monómeros copolimerizables.

20 Preferentemente se trata de un poliacrilato reticulable con grupos epoxi u oxetano. Por lo tanto como monómeros o comonómeros se usan preferiblemente aquellos monómeros funcionales capaces de reticular con grupos epoxi u oxetano. En este caso se pueden emplear, concretamente, monómeros con grupos ácidos (en particular de ácido carboxílico, sulfónico o fosfónico) y/o grupos hidroxilo y/o anhídrido de ácido y/o epoxi y/o amino; se prefieren los monómeros que llevan grupos de ácido carboxílico. Es especialmente ventajoso que el poliacrilato contenga ácido acrílico y/o metacrílico incorporado al polímero. Otros monómeros utilizables como comonómeros para el poliacrilato son p.ej. ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico de hasta 30 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de hasta 20 átomos de C, compuestos vinílicos aromáticos de hasta 20 átomos de C, nitrilos con insaturaciones etilénicas, halogenuros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes con 1 hasta 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos de 2 hasta 8 átomos de C y uno o dos enlaces dobles, o mezclas de estos monómeros.

30 En el proceso de la presente invención se usa preferiblemente un poliacrilato basado en una mezcla de eductos que lleva en concreto monómeros plastificantes y además monómeros con grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos epoxi u oxetano, sobre todo por adición y/o sustitución, así como opcionalmente otros comonómeros incorporables al polímero, en particular monómeros endurecedores. La naturaleza del poliacrilato a preparar (masa autoadhesiva, masa termosellable, material viscoelástico no adhesivo y similares) es particularmente sensible a la variación de la temperatura de transición vítrea del polímero mediante las distintas proporciones en peso de cada monómero.

40 Para sistemas cristalinos puros, en el punto de fusión  $T_S$  hay un equilibrio térmico entre cristal y líquido. En cambio los sistemas amorfos o parcialmente cristalinos se caracterizan por la transición de la fase amorfa o parcialmente cristalina, más o menos dura, a una fase más blanda (gomosa hasta líquido-viscosa). En el punto de transición vítrea los sistemas poliméricos, sobre todo, experimentan una “descongelación” (o “congelación” al enfriar) del movimiento molecular browniano de los segmentos de cadena más largos.

45 Por lo tanto el paso del punto de fusión  $T_S$  (también llamado “temperatura de fusión”, de hecho solo definido para los sistemas cristalinos puros) al punto de transición vítrea  $T_G$  (también llamado “temperatura de transición vítrea”, “temperatura vítrea”) puede considerarse fluido, según la proporción de cristalinidad parcial de la muestra analizada.

50 En el marco de este documento, según la exposición precedente, al indicar el punto de transición vítrea se incluye el punto de fusión; por tanto como punto de transición vítrea (sinónimo de temperatura de transición vítrea) también se entiende el punto de fusión de los respectivos sistemas “fundientes”. Los datos de las temperaturas de transición vítrea se refieren a la determinación por análisis dinámico-mecánico (DMA) a bajas frecuencias.

55 Para producir polímeros, como por ejemplo masas autoadhesivas o masas termoselladoras, con las temperaturas de transición vítrea pretendidas, la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros se elige ventajosamente de manera que el valor  $T_G$  deseado para el polímero se obtenga de la ecuación (G1), por analogía con la ecuación de Fox (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123).

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

60 Aquí n representa el número correlativo de cada monómero empleado,  $w_n$  la proporción cuantitativa de cada monómero n (% en peso) y  $T_{G,n}$  la temperatura de transición vítrea en K correspondiente al homopolímero del respectivo monómero n.

Preferentemente se usa un poliacrilato basado en la siguiente composición monomérica:



- a) ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^I)(\text{COOR}^{II})$ , donde  $\text{R}^I = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^{II}$  es un radical alquilo de 4 hasta 14 átomos de C,  
 b) monómeros olefinicamente insaturados, con grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epoxi u oxetano del tipo ya definido,  
 5 c) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, copolimerizables con el componente (a).

Para usar el poliacrilato como adhesivo sensible a la presión hay que elegir las proporciones de los respectivos componentes (a), (b) y (c) de manera que el producto de la polimerización presente una temperatura de transición vítrea especialmente  $\leq 15^\circ \text{C}$  (DMA a bajas frecuencias).

Para preparar masas autoadhesivas es muy ventajoso elegir el porcentaje de monómeros del componente (a) entre 45 y 99% en peso, el porcentaje de monómeros del componente (b) entre 1 y 15% en peso y el porcentaje de monómeros del componente (c) entre 0 y 40% en peso (los datos están referidos a la mezcla de monómeros del "polímero base", es decir, sin la incorporación de posibles aditivos al polímero terminado, como resinas, etc.).

Para el empleo como adhesivo termofusible, es decir, un material que solo adquiere pegajosidad al calentarlo, las proporciones de los respectivos componentes (a), (b) y (c) se eligen especialmente de manera que el copolímero presente una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre  $15^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $30^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ , sobre todo entre  $40^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ . Las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) deben elegirse correspondientemente.

Un material viscoelástico que por ejemplo, como es habitual, puede estar laminado por ambas caras con capas autoadhesivas tiene concretamente una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre  $-50^\circ\text{C}$  y  $+100^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $+60^\circ\text{C}$ , con especial preferencia entre 0 y  $40^\circ$ . En este caso las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) también deben elegirse correspondientemente.

Los monómeros del componente (a) son sobre todo de tipo plastificante y/o apolar.

Como monómeros (a) se usan sobre todo los de tipo acrílico formados por ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, preferiblemente de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos de dichos monómeros cabe citar: acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo y sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son en concreto olefinas insaturadas que llevan grupos funcionales, sobre todo grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos epoxi.

Como monómeros (b) se usan preferentemente los que llevan grupos funcionales escogidos de la siguiente relación: hidroxilo, carboxilo, ácido sulfónico o ácido fosfónico, anhídrido de ácido, epoxi, amino. Los ejemplos especialmente preferidos de monómeros del componente (b) son: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido  $\beta$ -acrilóloxipropiónico, ácido tricloroacrilico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

En principio pueden usarse como componente (c) todos los compuestos con función vinílica copolimerizables con el componente (a) y/o con el componente (b). Dichos compuestos también pueden usarse para ajustar las propiedades de la masa autoadhesiva resultante.

Como ejemplos de monómeros del componente (c) cabe citar:

acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de dimetiladamantilo, metacrilato de 4-cumil-fenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, 3-metoxiacrilato de metilo, 3-metoxiacrilato de butilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, monometacrilato de etilenglicol, metoxi polietilenglicol/metacrilato 350, metoxi polietilenglicol/metacrilato 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)-acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)-acrilamida y asimismo amidas N,N-dialquil-sustituídas, como p.ej. N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida,

5 N-bencilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo; éteres vinílicos como vinilmetiléter, etilviniléter, vinilisobutiléter; éteres vinílicos como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, halogenuros de vinilo, cloruro de vinilideno, halogenuros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, N-vinillactama, N-vinilpirrolidona, estireno,  $\alpha$  y p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonómeros como 2-poliestireno-metacrilato de etilo (peso molecular  $M_w$  de 4000 hasta 13000 g/mol), poli(metacrilato de metilo)-metacrilato de etilo ( $M_w$  de 2000 hasta 8000 g/mol).

10 Los monómeros del componente (c) también se pueden elegir ventajosamente de manera que contengan grupos funcionales aptos para una posterior reticulación radioquímica (por ejemplo mediante radiación electrónica, UV). Como fotoiniciadores copolimerizables adecuados cabe citar p.ej. los monómeros de acrilato de benzoína y los monómeros derivados de benzofenona con funcionalidad acrílica, que favorecen la reticulación mediante radiación electrónica, p.ej. acrilato de tetrahidrofurfurilo, N-terc-butilacrilamida, acrilato de alilo, aunque esta relación no es concluyente.

#### 15 Preparación de los polímeros

20 Los poliacrilatos pueden prepararse según métodos conocidos del especialista, de modo especialmente ventajoso por polimerización radicalaria convencional o controlada. Los poliacrilatos se pueden preparar por copolimerización de los componentes monoméricos, utilizando los iniciadores de polimerización usuales y, si es preciso, reguladores, y polimerizando en masa, en emulsión, p.ej. en agua o en hidrocarburos líquidos, o en solución a las temperaturas habituales.

25 Los poliacrilatos se preparan preferentemente polimerizando los monómeros en disolventes, específicamente en disolventes con intervalo de punto ebullición entre 50 y 150°C, preferiblemente entre 60 y 120°C, y utilizando las cantidades usuales de iniciadores de polimerización, que en general son de 0,01 hasta 5, sobre todo 0,1 hasta 2% en peso (respecto al peso total de monómeros).

30 En principio sirven todos los iniciadores usuales para acrilatos conocidos del especialista. Como ejemplos de fuentes de radicales cabe citar los peróxidos, los hidroperóxidos y los compuestos azoicos, p.ej. peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, ciclohexil-sulfonilacetilperóxido, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de terc-butilo, bezopinacol. En un método muy preferido se emplea como iniciador radicalario 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo<sup>®</sup> 67<sup>™</sup> de la firma DUPONT) o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azobisisobutironitrilo; AIBN; Vazo<sup>®</sup> 64<sup>™</sup> de la firma DUPONT).

35 Como disolventes pueden usarse alcoholes, como metanol, etanol, n- e iso-propanol, n- e iso-butanol, sobre todo isopropanol y/o isobutanol, y también hidrocarburos como tolueno y especialmente bencinas con un intervalo de ebullición de 60 hasta 120°C. En concreto pueden emplearse cetonas como, preferiblemente, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutilcetona, y ésteres como el acetato de etilo, así como mezclas de dicho tipo de disolventes. Se prefieren las mezclas que contienen isopropanol, sobre todo en cantidades del 2 al 15% en peso, preferiblemente del 3 al 10% en peso, respecto a la mezcla de disolventes utilizada.

40 Los pesos moleculares ponderales medios  $M_w$  de los poliacrilatos se encuentran preferiblemente en un intervalo de 20.000 hasta 2.000.000 g/mol, con mayor preferencia de 100.000 hasta 1.000.000 g/mol, sobre todo de 150.000 hasta 500.000 g/mol. En este documento los datos del peso molecular ponderal medio  $M_w$  y de la polidispersión PD se refieren a la determinación por cromatografía de permeación en gel. Además puede ser conveniente realizar la polimerización en presencia de reguladores adecuados, como tioles, compuestos halogenados y/o alcoholes, con el fin de ajustar el peso molecular medio deseado.

50 El poliacrilato tiene preferiblemente un valor K de 30 hasta 90, con especial preferencia de 40 hasta 70, medido en tolueno (en disolución al 1%, 21°C). El valor K según FIKENTSCHER es una medida del peso molecular y de la viscosidad del polímero.

55 Para el proceso de la presente invención son especialmente apropiados los poliacrilatos que tienen una distribución estrecha del peso molecular (polidispersión PD < 4). A pesar de su peso molecular relativamente bajo, estas masas tienen una resistencia al cizallamiento especialmente buena, una vez reticuladas. Además el bajo peso molecular facilita el procesamiento del producto fundido, ya que su viscosidad es inferior a la de cualquier otro poliacrilato de mayor difusión con iguales propiedades de aplicación. Los poliacrilatos de distribución estrecha se pueden preparar ventajosamente por polimerización aniónica o mediante métodos de polimerización radicalaria controlada, siendo estos últimos especialmente idóneos. En las patentes US 6,765,078 B2 y US 6,720,399 B2 se describen ejemplos de tales poliacrilatos, preparados por el método RAFT. Además pueden obtenerse poliacrilatos adecuados mediante N-oxilos, del modo descrito, por ejemplo, en la patente EP 1 311 555 B1. Para sintetizar poliacrilatos de distribución estrecha también se puede utilizar ventajosamente la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), empleando preferentemente halogenuros secundarios o terciarios, monofuncionales o difuncionales como iniciador y complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au para extraer el o los halogenuros (véanse por ejemplo las patentes EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las diferentes

posibilidades de la ATRP se describen además en las patentes US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

A los poliacrílatos obtenidos según el método de la presente invención se les puede incorporar al menos una resina taquificante antes de la reticulación térmica. Como resinas taquificantes pueden emplearse las resinas adherentes ya conocidas en la literatura. Sobre todo cabe citar todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquil-aromáticas, las resinas de hidrocarburo basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, las resinas de hidrocarburo funcionales, así como resinas naturales. Preferiblemente se usan resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sales, resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas C5, C9 y otras resinas de hidrocarburo. También se pueden utilizar ventajosamente combinaciones de estas y otras resinas, a fin de ajustar las propiedades de la masa autoadhesiva resultante a los valores deseados. Con especial preferencia pueden usarse todas las resinas compatibles (solubles) con el respectivo poliacrílato. En un método especialmente preferido se usan resinas terpenofenólicas y/o ésteres de colofonia.

Asimismo, opcionalmente, se pueden añadir cargas en polvo o grano, colorantes y pigmentos, en particular también de tipo abrasivo y reforzante, como p.ej. cretas ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y negros de humo, a la solución del poliacrílato.

Además también se pueden añadir o incorporar a la mezcla cargas difícilmente inflamables, cargas eléctricamente conductoras (como, por ejemplo, negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferas recubiertas de plata), materiales térmicamente conductores, aditivos ferromagnéticos, aditivos para incrementar el volumen, sobre todo para producir capas espumadas, (como, por ejemplo, agentes expansores, esferas de vidrio macizas, esferas de vidrio huecas, microesferas de otros materiales, microesferas expandibles, sílice, silicatos, materiales orgánicos que pueden aumentar de tamaño, como por ejemplo polvo de madera, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras).

Asimismo se pueden añadir o incorporar a la mezcla colorantes inorgánicos y/u orgánicos (en forma de pastas, compuestos o pigmentos), antioxidantes, fotoprotectores, antiozonantes, coadyuvantes de mezcla y/o agentes expansores, antes o después de concentrar el poliacrílato.

Opcionalmente se pueden agregar los plastificantes habituales, concretamente en concentraciones de hasta el 5% en peso.

También opcionalmente, el poliacrílato se puede combinar o mezclar con otros polímeros. Para ello son adecuados los polímeros basados en caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico, poli(vinil-éter).

Según la presente invención el forro antiadherente va provisto de un recubrimiento de silicona, que preferentemente es una capa de silicona que reticula por adición.

A continuación se describen con mayor detalle siliconas especialmente ventajosas.

Los recubrimientos separadores de silicona empleados en la presente invención son aquellos que están basados en la reticulación por adición, es decir, aquellos que pueden endurecerse por hidrosililación, sobre todo térmica. Estos sistemas separadores comprenden normalmente los siguientes componentes: un polidiorganosiloxano alquenilizado (sobre todo polímeros lineales con grupos alquenilo terminales), un reticulante de poliorganohidrosiloxano, así como un catalizador de hidrosililación, en concreto del tipo anteriormente descrito.

Los recubrimientos separadores termoendurecibles ventajosos según la presente invención, basados en siliconas que reticulan por adición, son normalmente sistemas multicomponente que constan de:

a) Un polidimetilsiloxano lineal o ramificado que lleva aproximadamente 80 hasta 200 unidades de dimetilsiloxano y en los extremos de las cadenas está terminado con unidades vinildimetilsiloxilo, o un polidimetilsiloxano lineal o ramificado que consta de aproximadamente 80 hasta 200 unidades de dimetilsiloxano y 1 a 10 unidades de metilvinilsiloxano y en los extremos de las cadenas está terminado con unidades vinildimetilsiloxilo. Como ejemplos típicos cabe mencionar los aceites de silicona que reticulan por adición, tales como DEHESIVE® 920, 912 o 610, todos ellos comercialmente asequibles de Wacker-Chemie GmbH, o como SYL-OFF® SL 9104, que comercializa Dow Corning GmbH.

b) Un reticulante lineal, cíclico o ramificado o cualquier mezcla de ellos, compuesto usualmente por unidades metil-hidrógenosiloxilo y dimetilsiloxilo o solamente por unidades metil-hidrógenosiloxilo, con los extremos de las cadenas saturados por grupos trimetilsiloxilo o grupos dimetil-hidrógenosiloxilo. Son ejemplos típicos de este tipo de productos los hidrógenopolisiloxanos con gran contenido de Si-H reactivos, como los reticulantes V24, V90 o V06, comercialmente asequibles de Wacker-Chemie GmbH, o el reticulante SYL-OFF® 7689, que comercializa Dow Corning GmbH.

c) Una resina de silicona MQ que como unidades M, además de las unidades de trimetilsiloxilo comúnmente empleadas, también lleva unidades vinildimetilsiloxilo. Como ejemplos típicos de este grupo cabe mencionar los reguladores de la fuerza de separación CRA® 17 o CRA® 42, comercialmente asequibles de Wacker-Chemie GmbH, o SYL-OFF® SL 9154, que comercializa Dow Corning GmbH.

d) Un catalizador de platino soluble en silicona, por ejemplo un complejo de platinodiviniltetrametildisiloxano que se conoce generalmente como complejo de Karstedt y comercializan, por ejemplo, Wacker-Chemie GmbH con la denominación Catalizador OL o Dow Corning GmbH con la marca SYL-OFF® 4000.

5 También son adecuadas las masas descritas, por ejemplo, en la patente DE 600 01 779 T2 arriba mencionada y ahí concretamente en la reivindicación 12, así como en los párrafos [0036] hasta [0050]. Estos sistemas de separación son de los que reticular por reacciones de adición, en concreto por tratamiento térmico de una mezcla formada por un organopolisiloxano con átomos de hidrógeno unidos directamente a los átomos de silicio y un organopolisiloxano con grupos vinilo unidos directamente a los átomos de silicio, en presencia de un catalizador de hidrosililación.

10 Las siliconas se aplican sobre el soporte y forman por tanto un recubrimiento de silicona cohesivo.

Como material soporte del forro se pueden emplear papeles o láminas. Las láminas pueden ser de poliolefinas (de polipropileno y polietileno) o de poliéster.

15 También es objeto de la presente invención el empleo de uno o más venenos de contacto elegidos de la siguiente lista: aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolinas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres, en una masa autoadhesiva acrílica dispuesta sobre un forro provisto de un recubrimiento de silicona, a fin de regular las fuerzas necesarias para separar el forro de la masa autoadhesiva.

20 Como se ha descrito anteriormente, estos catalizadores de hidrosililación suelen estar basados en platino. Por lo tanto pertenece especialmente a la presente invención el uso de uno o más venenos de contacto para catalizadores de hidrosililación que contienen platino, elegidos de la siguiente lista: aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolinas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres, en una masa autoadhesiva acrílica dispuesta sobre un forro provisto de un recubrimiento de silicona, a fin de regular las fuerzas necesarias para separar el forro de la masa autoadhesiva.

25 En el marco del empleo según la presente invención, la cantidad de venenos de contacto en la masa autoadhesiva es preferiblemente de hasta un 10% en peso, con especial preferencia de 0,0001 hasta 5% en peso, sobre todo de 0,0001 hasta 1% en peso.

30 Por último la presente invención se refiere al uso de la masa autoadhesiva según la presente invención en una cinta adhesiva.

35 A continuación la presente invención se explica más detalladamente mediante ejemplos, que de ningún modo son limitativos.

40 Ejemplos

Procedimientos generales

Preparación del forro antiadherente

45 Sobre una lámina de PET (Lumirror 60.01, 75 µm, Toray) se aplicó con una rasqueta del nº 1 una masa de silicona reticulable compuesta por 70 partes de Dow Corning SYL-OFF® SL 9104, 30 partes de Dow Corning SYL-OFF® SL 9154, 8,9 partes de Dow Corning SYL-OFF® SL 7689 y 1,6 partes de Dow Corning SYL-OFF® 4000, disuelta al 30% en bencina. La silicona se reticuló a 150°C durante 30 segundos. El gramaje de silicona se ajustó a 1,3 g/m<sup>2</sup>.

50 Preparación de la masa autoadhesiva básica, modificada en cada ejemplo

55 En un reactor convencional de 200 l para polimerización radicalaria se introdujeron 0,7 kg de ácido acrílico, 33,95 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 33,95 kg de acrilato de butilo, 1,4 kg de metacrilato de glicidilo y 23,35 kg de bencina de intervalo de ebullición 60/95, así como 23,35 kg de acetona. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través de la solución reactiva, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 0,07 kg de Vazo 67™ (de la firma DuPont) disueltos en 0,35 kg de acetona. A continuación se calentó el baño exterior de calefacción a 75°C y la reacción se llevó a cabo constantemente a dicha temperatura externa. Tras 1 h de reacción se agregaron 0,07 kg de Vazo 67™ (de la firma DuPont) disueltos en 0,35 kg de acetona. Tras 2,5 h de reacción se agregaron 0,091 kg de dicitohexilperoxidicarbonato (Perkadox 16®, de la firma Akzo Nobel). Tras 3,5 h de reacción se añadieron 10,50 kg de bencina de intervalo de ebullición 60/95 para diluir. A las 7,5 h se diluyó de nuevo añadiendo 10,50 kg de bencina 60/95. Después de 24 h de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente.

60 A continuación se mezcló el polímero con 37,5% en peso de Sylvares TP 95 (resina terpenofenólica con un punto de reblandecimiento de 95°C) y 0,3% en peso de ZnCl<sub>2</sub> (porcentajes referidos al polímero).

65

Preparación de las tiras de ensayo de los ejemplos 1-18 y de los ejemplos comparativos 1-5

5 A no ser que se hubiera descrito de otro modo, una masa autoadhesiva cuya composición es la indicada en cada ejemplo se extendió con una barra aplicadora sobre el forro antiadherente arriba descrito después de dos días de maduración del mismo. Tras evaporar la mayor parte del disolvente, la masa autoadhesiva se secó a 120°C durante 15 minutos en una estufa de recirculación de aire. Se eligió un gramaje de masa de 50 g/m<sup>2</sup>. Una vez enfriadas las muestras, la masa autoadhesiva se laminó con una hoja de PET de 23 µm de espesor [Polibond D23H, Polifibra Folien GmbH]. Los respectivos laminados compuestos de forro antiadherente, masa autoadhesiva y hoja de PET de 23 µm se cortaron en tiras de 2 cm de anchura.

10 Preparación de las tiras de ensayo de los ejemplos 19-24 y del ejemplo comparativo 6

15 Una masa autoadhesiva cuya composición es la indicada en cada ejemplo se extendió con una barra aplicadora sobre una hoja de PET de 23 µm de espesor [Polibond D23H, Polifibra Folien GmbH] tras dos días de maduración del forro antiadherente. Después de evaporar la mayor parte del disolvente, la masa autoadhesiva se secó a 120°C durante 15 minutos en una estufa de recirculación de aire. Se eligió un gramaje de masa de 50 g/m<sup>2</sup>. Después de atemperar las muestras a 23 ± 1°C y a 50 ± 5% de humedad relativa, el forro antiadherente arriba descrito se laminó sobre la masa autoadhesiva. Los respectivos laminados compuestos de forro antiadherente, masa autoadhesiva y hoja de PET de 23 µm se cortaron en tiras de 2 cm de anchura lo más rápidamente posible.

20 Descripción de la medición de los ejemplos 1-18 y de los ejemplos comparativos 1-5

25 La fuerza necesaria para separar la lámina de PET y la masa autoadhesiva del forro antiadherente se midió en un ángulo de 180°, con una velocidad de arrancado de 0,3 m/min, a 23 ± 1°C y 50 ± 5% de humedad relativa. La fuerza de arrancado se midió unas 24 horas después de recubrir el papel separador con la masa autoadhesiva.

Descripción de la medición de los ejemplos 19-24 y del ejemplo comparativo 6

30 Las tiras recortadas se sometieron durante un minuto a una presión de 2 N/cm<sup>2</sup>. La fuerza necesaria para separar la lámina de PET y la masa autoadhesiva del forro antiadherente se midió en un ángulo de 180°, con una velocidad de arrancado de 0,3 m/min, a 23 ± 1°C y 50 ± 5% de humedad relativa. En este caso, el tiempo transcurrido entre la laminación del forro y la medición de la fuerza de arrancado fue siempre menor de cinco minutos.

35 Además se efectuó otra medición de la fuerza de arrancado tras un almacenamiento de los laminados compuestos de forro antiadherente, masa autoadhesiva y hoja de PET a 70°C durante 30 días.

Ejemplo comparativo 1

40 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. Tal como está descrito en la parte general, el recubrimiento se efectuó tras un tiempo de maduración de 2 días.

Ejemplo comparativo 2

45 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. A diferencia de la descripción general el forro antiadherente se almacenó durante 7 días, antes de recubrirlo con masa autoadhesiva.

Ejemplo comparativo 3

50 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. A diferencia de la descripción general el forro antiadherente se almacenó durante 14 días, antes de recubrirlo con masa autoadhesiva.

Ejemplo comparativo 4

55 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. A diferencia de la descripción general el forro antiadherente se almacenó durante 21 días, antes de recubrirlo con masa autoadhesiva.

Ejemplo comparativo 5

60 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. A diferencia de la descripción general el forro antiadherente se almacenó durante 42 días, antes de recubrirlo con masa autoadhesiva.

Ejemplo 1a

65 Se añadió un 0,16% en peso de dodecilamina a la masa autoadhesiva básica.

## ES 2 426 715 T3

Ejemplo 1b

Se añadió un 0,016% en peso de dodecilamina a la masa autoadhesiva básica.

5 Ejemplo 1c

Se añadió un 0,0016% en peso de dodecilamina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 2a

10

Se añadió un 0,16% en peso de difenilamina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 2b

15

Se añadió un 0,016% en peso de difenilamina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 2c

20

Se añadió un 0,0016% en peso de difenilamina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 3a

Se añadió un 0,16% en peso de aminoetilpiperazina a la masa autoadhesiva básica.

25

Ejemplo 3b

Se añadió un 0,016% en peso de aminoetilpiperazina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 3c

30

Se añadió un 0,0016% en peso de aminoetilpiperazina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 4a

35

Se añadió un 0,13% en peso de trietilentetramina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 4b

40

Se añadió un 0,013% en peso de trietilentetramina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 4c

Se añadió un 0,0013% en peso de trietilentetramina a la masa autoadhesiva básica.

45

Ejemplo 5a

Se añadió un 0,08% en peso de diciandiamida a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 5b

50

Se añadió un 0,008% en peso de diciandiamida a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 5c

55

Se añadió un 0,0008% en peso de diciandiamida a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 6a

Se añadió un 0,08% en peso de 2-metil-1H-imidazol a la masa autoadhesiva básica.

60

Ejemplo 6b

Se añadió un 0,01% en peso de 2-metil-1H-imidazol a la masa autoadhesiva básica.

65

Ejemplo 6c

Se añadió un 0,0011% en peso de 2-metil-1H-imidazol a la masa autoadhesiva básica.

5 Ejemplo 7a

Se añadió un 0,19% en peso de meta- y para-bisoxazolinbenceno a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 7b

10 Se añadió un 0,017% en peso de meta- y para-bisoxazolinbenceno a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 7c

15 Se añadió un 0,0017% en peso de meta- y para-bisoxazolinbenceno a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 8a

Se añadió un 0,18% en peso de dodecilmercaptano a la masa autoadhesiva básica.

20

Ejemplo 8b

Se añadió un 0,018% en peso de dodecilmercaptano a la masa autoadhesiva básica.

25 Ejemplo 8c

Se añadió un 0,002% en peso de dodecilmercaptano a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 9a

30

Se añadió un 0,5% en peso de Irganox 565 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 9b

35 Se añadió un 0,05% en peso de Irganox 565 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 9c

Se añadió un 0,005% en peso de Irganox 565 a la masa autoadhesiva básica.

40

Ejemplo 10a

Se añadió un 0,13% en peso de Merbol a la masa autoadhesiva básica.

45 Ejemplo 10b

Se añadió un 0,012% en peso de Merbol a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 10c

50

Se añadió un 0,0013% en peso de Merbol a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 11a

55 Se añadió un 0,65% en peso de Weston 618F a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 11b

Se añadió un 0,065% en peso de Weston 618F a la masa autoadhesiva básica.

60

Ejemplo 11c

Se añadió un 0,0065% en peso de Weston 618F a la masa autoadhesiva básica.

65

## ES 2 426 715 T3

Ejemplo 12a

Se añadió un 0,45% en peso de Irganox PS 800 a la masa autoadhesiva básica.

5 Ejemplo 12b

Se añadió un 0,045% en peso de Irganox PS 800 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 12c

10 Se añadió un 0,0045% en peso de Irganox PS 800 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 13a

15 Se añadió un 0,24% en peso de tributilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 13b

20 Se añadió un 0,024% en peso de tributilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 13c

Se añadió un 0,0024% en peso de tributilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

25 Ejemplo 14a

Se añadió un 0,27% en peso de trifenilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 14b

30 Se añadió un 0,031% en peso de trifenilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 14c

35 Se añadió un 0,0027% en peso de trifenilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 15a

Se añadió un 0,24% en peso de trifenilfosfina a la masa autoadhesiva básica.

40

Ejemplo 15b

Se añadió un 0,026% en peso de trifenilfosfina a la masa autoadhesiva básica.

45 Ejemplo 15c

Se añadió un 0,0024% en peso de trifenilfosfina a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 16a

50 Se añadió un 0,58% en peso de Irgafos 168 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 16b

55 Se añadió un 0,057% en peso de Irgafos 168 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 16c

60 Se añadió un 0,0056% en peso de Irgafos 168 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 17a

Se añadió un 0,325% en peso de pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato) a la masa autoadhesiva básica.

65



## ES 2 426 715 T3

Ejemplo 17b

Se añadió un 0,033% en peso de pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato) a la masa autoadhesiva básica.

5 Ejemplo 17c

Se añadió un 0,0033% en peso de pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato) a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 18a

10 Se añadió un 0,14% en peso de 2-etilhexiltiogliconato a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 18b

15 Se añadió un 0,014% en peso de 2-etilhexiltiogliconato a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 18c

20 Se añadió un 0,0014% en peso de 2-etilhexiltiogliconato a la masa autoadhesiva básica.

25 De la siguiente tabla 1 se desprende que la adición de fosfitos, fosfanos, aminas, tioles y tioéteres disminuye la fuerza necesaria para separar la lámina de PET y la masa autoadhesiva del forro antiadherente. El efecto aumenta con la concentración de los compuestos. Las fuerzas de arrancado de los ejemplos comparativos sin ningún tipo de veneno del platino son las más altas. En los subejemplos c (baja concentración de veneno del platino) las fuerzas de arrancado, en parte, se acercan mucho al valor del ejemplo comparativo 1.

De la serie de ejemplos comparativos 1 a 5 se deduce que la fuerza necesaria para arrancar el forro antiadherente de la masa autoadhesiva disminuye al aumentar el tiempo de maduración.

30

Tabla 1

Ensayo	Fuerza de arrancado [cN/cm]		
Ejemplo comparativo 1	68		
Ejemplo comparativo 2	44		
Ejemplo comparativo 3	26		
Ejemplo comparativo 4	22		
Ejemplo comparativo 5	12		
	Subejemplo a	Subejemplo b	Subejemplo c
Ejemplo 1	26	59	62
Ejemplo 2	50	57	61
Ejemplo 3	25	46	47
Ejemplo 4	14	40	51
Ejemplo 5	21	39	56
Ejemplo 6	29	56	62
Ejemplo 7	19	26	28
Ejemplo 8	9	15	51
Ejemplo 9	12	31	58
Ejemplo 10	14	17	18
Ejemplo 11	6	9	19
Ejemplo 12	7	13	45
Ejemplo 13	7	12	59
Ejemplo 14	7	10	21
Ejemplo 15	12	48	54
Ejemplo 16	7	16	27
Ejemplo 17	8	19	39
Ejemplo 18	10	12	35

Ejemplo comparativo 6

35 No se añadió ningún otro compuesto a la masa autoadhesiva básica. Tal como está descrito en la parte general, la laminación del forro antiadherente sobre la masa autoadhesiva se efectuó tras un tiempo de maduración de 2 días.

Ejemplo 19

40 Se añadió 0,18% en peso de dodecilmercaptano a la masa autoadhesiva básica.

## ES 2 426 715 T3

Ejemplo 20

Se añadió 0,19% en peso de meta- y para-bisoxazolinbenceno a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 21

Se añadió 0,45% en peso de Irganox PS 800 a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 22

Se añadió 0,13% en peso de Merbol a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 23

Se añadió 0,65% en peso de Weston 618F a la masa autoadhesiva básica.

Ejemplo 24

Se añadió 0,27% en peso de trifenilfosfito a la masa autoadhesiva básica.

De la siguiente tabla 2 se desprende que la fuerza de arrancado de una masa autoadhesiva sin veneno del platino aumenta claramente durante el almacenamiento. La adición de un veneno de contacto, especialmente del platino, evita manifiestamente este aumento debido al almacenamiento.

Tabla 2

Ensayo	Fuerza de arrancado inmediata [cN/cm]	Fuerza de arrancado tras 30 días de almacenamiento a 70°C [cN/cm]
Ejemplo comparativo 6	7	89
Ejemplo 19	7	10
Ejemplo 20	6	12
Ejemplo 21	7	9
Ejemplo 22	6	10
Ejemplo 23	6	8
Ejemplo 24	6	9

Los venenos de contacto ensayados resultaron aptos para cumplir de manera excelente el objetivo de la presente invención, sin influir sustancialmente en la idoneidad de las masas autoadhesivas para sus respectivos usos. Como venenos de contacto apropiados han dado un resultado especialmente bueno los tiocompuestos, en particular el dodecilmercaptano, didodecil-3-3'-tiopropionato, 2-etilhexiltiogliconato y pentaeritritol-tetra-(3-mercaptopropionato). Estos compuestos alteraron mínimamente las propiedades técnicas de adherencia de la masa autoadhesiva para su respectivo sector de empleo.

**REIVINDICACIONES**

1. Cinta adhesiva formada por al menos una capa de una masa autoadhesiva acrílica y un forro provisto de un recubrimiento de silicona que lleva un polidiorganosiloxano alquenilizado, un reticulante de poliorganohidrosiloxano y un catalizador de hidrosililación, de tal manera que el recubrimiento de silicona está en contacto directo con la capa de masa autoadhesiva, caracterizada porque  
5 la masa autoadhesiva contiene uno o más venenos de contacto elegidos de la siguiente relación: aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolininas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres.  
10
2. Cinta adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el catalizador de hidrosililación de la silicona-platino es un complejo o un compuesto de platino.
- 15 3. Cinta adhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad de venenos de contacto contenida en la masa autoadhesiva es de hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,0001 hasta el 5% en peso, sobre todo del 0,001 hasta el 1% en peso.
- 20 4. Uso de uno o más venenos de contacto elegidos de la siguiente relación: aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolininas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres, en una masa autoadhesiva acrílica dispuesta sobre un forro provisto de un recubrimiento de silicona, a fin de regular las fuerzas necesarias para separar el forro de la masa autoadhesiva.
- 25 5. Uso de uno o más venenos de contacto para catalizadores de hidrosililación que contienen platino, elegidos de la siguiente lista:
- 30 aminas, amidas, cianatos, nitrilos, oximas, nitroso-compuestos, quelatos, oxazolininas, tiocompuestos, disulfuros, sales de estaño, fosfinas, fosfitos, compuestos de arsénico, compuestos de antimonio, selenuros, heterociclos no aromáticos con un par de electrones libres, en una masa autoadhesiva acrílica dispuesta sobre un forro provisto de un recubrimiento de silicona, a fin de regular las fuerzas necesarias para separar el forro de la masa adhesiva.
- 35 6. Uso según una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizado porque la cantidad de venenos de contacto contenida en la masa autoadhesiva es de hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,0001 hasta el 5% en peso, sobre todo del 0,001 hasta el 1% en peso.