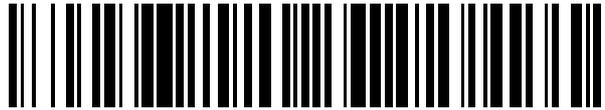


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 305**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/3412** (2006.01)  
**C09J 7/00** (2006.01)  
**C09J 133/00** (2006.01)  
**C09J 133/02** (2006.01)  
**C09J 133/04** (2006.01)  
**C09J 133/08** (2006.01)  
**C09J 133/10** (2006.01)  
**C09J 133/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2010 E 10754640 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2475715**

54 Título: **Adhesivo sensible a la presión con capacidad de adherencia inicial y doble reticulado**

30 Prioridad:

**11.09.2009 US 241553 P**

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

**08.05.2014**

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)  
150 North Orange Grove Blvd.  
Pasadena, CA 91103, US**

72 Inventor/es:

**KO, CHAN U.;  
WOUTERS, DOMINIQUE;  
YEADON, GRAHAM;  
MALLYA, PRAKASH y  
MAERKI, ROGER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 459 305 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

Adhesivo sensible a la presión con capacidad de adherencia inicial y doble reticulado

Esta invención se refiere a adhesivos sensibles a la presión y más particularmente a adhesivos sensibles a la presión de base acrílica y con capacidad de adherencia inicial o pegajosidad que se mezclan en línea con el agente de reticulado aziridina después de proporcionarles la capacidad de adherencia inicial y que son de curado doble.

Las industrias del automóvil, de electrodomésticos, de electrónica de consumo y otras necesitan adhesivos que tengan una combinación de propiedades tales como gran durabilidad, resistencia a la exposición continua a altas temperaturas y buena capacidad de adherencia frente al despegado en un amplio intervalo de sustratos, como metales, plásticos, pinturas y similares. Si bien los adhesivos de base caucho/resina muestran una excelente capacidad de adherencia frente al despegado respecto de muchos sustratos, no resultan satisfactorios a temperaturas elevadas. En contraste, los adhesivos de base acrílica o bien presentan una excepcional adherencia frente al despegado y un rendimiento pobre a temperaturas elevadas o bien una adherencia frente al despegado pobre y un excelente rendimiento a temperaturas elevadas. Lo que se desea es un adhesivo duradero con una buena adherencia frente al despegado para sustratos de baja energía superficial (o sustratos LSE, por sus siglas en inglés), un buen valor de adherencia frente al cizallamiento a alta temperatura, buenas propiedades de alivio de la tensión y excelentes propiedades de conversión.

Es sabido que, generalmente, la adherencia frente al despegado respecto de diversos sustratos se mejora si los adhesivos acrílicos sensibles a la presión se mezclan y combinan con resinas de bajo peso molecular que aumentan la pegajosidad. Por ejemplo, el documento de la patente japonesa 8569180 (cedida a Nitto) enseña el uso de una resina fenólica terpénica como sustancia que aumenta la pegajosidad de adhesivos sensibles a la presión fotocurables. El uso de otros tipos de resinas, incluyendo resina de colofonia, se describe en la revista japonesa "Setchaku" (vol 23, páginas 489-504, 1984). El uso de resina de ciclohexeno se describe en el documento de la patente DE 323122 (1983).

El documento de la patente de Estados Unidos número 4.418.120 cedida a Kealy et al. describe un polímero pegajoso, reticulado, basado en acrilato de isooctilo y de 3 a 7% en peso de ácido acrílico. Se estableció que el polímero tiene una viscosidad inherente de 0,75 a 1,5 dl/g antes del curado. Se estableció que el producto curado tenía un valor de cizallamiento a 70°C de al menos 5000 minutos. Típicamente, incorporar resinas de bajo peso molecular en formulaciones de adhesivos da como resultado adhesivos que tienen una adherencia frente al cizallamiento pobre a altas temperaturas.

La durabilidad, capacidad de adherencia y otras propiedades de los adhesivos sensibles a la presión se ven también afectadas tanto por la elección de los monómeros de los que está hecho el polímero como del tipo de curado que se emplee. El documento de la patente japonesa 84-18774 describe una composición sensible a la presión curable con radiación que contiene una resina fenólica-terpénica y monómero metacrilato de glicidilo. El proceso de curado se realiza a través de dobles enlaces carbono-carbono y se activa mediante radiación.

El documento de la patente de Estados Unidos número 6893718 B2 cedida a K. Melancon et al. describe una composición adhesiva sensible a la presión que contiene un agente de reticulado de bisamida que proporciona resistencia y adherencia a altas temperaturas, pero este tipo de compuestos adhesivos sensibles a la presión no se adhieren bien a los sustratos de baja energía superficial, tales como sustratos de polipropileno. De forma similar, el documento de la patente de Estados Unidos número 4.456.741, cedida a Ames, describe un adhesivo acrílico para aplicación fundido en caliente que contiene productos que proporcionan pegajosidad que tiene una buena adherencia respecto del despegado y pegajosidad permanente, pero baja adherencia frente al esfuerzo de despegue en cizallamiento.

El documento de la patente de Estados Unidos número 4.726.982, cedida a Traynor et al., describe una composición sensible a la presión de base acrílica y con adherencia inicial que contiene N-vinil-2-pirrolidona y describe que es útil para adherir pinturas de automoción con gran contenido de sólidos.

El documento de la patente de Estados Unidos número 7.109.266, cedida a Isguro et al., describe una composición adhesiva sensible a la presión acrílica que contiene un polímero acrílico y un producto para proporcionar pegajosidad obtenido por modificación ácida de una resina que proporciona pegajosidad inherentemente libre de un componente ácido que hace que la composición adhesiva sensible a la presión tenga una fuerza adhesiva inicial alta.

El documento de la patente de Estados Unidos número 5.639.811, cedida a Plamhottam et al., enseña adhesivos sensibles a la presión y cintas adhesivas con pegajosidad que comprenden un copolímero basado en una columna vertebral acrílica, con un monómero glicidílico, un monómero de ácido carboxílico insaturado y, preferentemente, un monómero de vinil-lactama y un producto para hacer el adhesivo pegajoso; dichos adhesivos son curables doblemente y muestran una adherencia alta frente al desprendimiento y un alto rendimiento de cizallamiento a altas temperaturas. Sin embargo, el peso molecular no era lo suficientemente alto como para cumplir los requisitos de cizallamiento a temperaturas muy altas.

5 El documento de la patente WO 2008/116033 enseña un adhesivo sensible a la presión formado a partir de una mezcla que comprende: a) un polímero de acrilato que tiene una Tg menor de 20°C y un peso molecular mayor de 20.000; b) un oligómero que tiene al menos un grupo funcional reticulable y que es líquido a temperatura ambiente y c) al menos un agente reticulante, de modo que al menos uno de los compuestos a) y b) se reticula en presencia del otro.

El documento de la patente 2005/0061435 A1, cedida a Everaerts et al., describe un adhesivo con sobrepegajosidad latente que se puede activar con un plastificante, bajo demanda, para formar un adhesivo sensible a la presión. Esta formulación usa como reticulador aziridina pero no mejora la propiedad de cizallamiento a altas temperaturas durante el uso del producto.

10 El documento de la patente de Estados Unidos 5.874.143, cedida a Peloquin et al., describe la incorporación de un material plastificante en un adhesivo sensible a la presión con adherencia inicial. Se muestra que el adhesivo sensible a la presión resultante proporciona una capacidad de enlace mejorada a películas marcadoras y etiquetas para adherirse a superficies de baja energía como plásticos de polietileno de alta densidad.

15 A pesar de todos estos intentos, no hay disponible un adhesivo sensible a la presión que tenga una combinación de propiedades como alta adherencia a sustratos de baja energía superficial frente al desprendimiento, resistencia al cizallamiento a altas temperaturas, propiedades excelentes de liberación de tensión y excelentes propiedades de conversión. Para muchas aplicaciones de cintas industriales de unión con materiales nuevos, se necesita todavía que los adhesivos sensibles a la presión tengan una combinación de propiedades como fuerza de cohesión alta, adherencia a sustratos de baja energía superficial y propiedades de liberación de tensión.

20 La presente invención proporciona un adhesivo sensible a la presión, de base acrílica y de alto peso molecular, en el cual se incorporan grupos funcionales epoxi colgantes y grupos ácido carboxílico colgantes en un copolímero de base acrílica que, cuando se combinan con un producto que proporciona pegajosidad junto con un reticulador de aziridina mezclado en línea, proporcionan un adhesivo de curado dual que tiene alta resistencia a la cohesión, buena adherencia a los sustratos de baja energía superficial y buenas propiedades de liberación de la tensión.

25 El copolímero acrílico se basa en una columna vertebral de un éster de alquilacrilato polimerizado y/o monómeros de ésteres de alquilmacrilato y comprende además monómeros glicidílicos polimerizados que contienen los grupos funcionales epoxi deseados y una cantidad positiva de ácido carboxílico insaturado. El copolímero se combina con un producto que proporciona pegajosidad junto con un reticulador de aziridina mezclado en línea para dar un adhesivo sensible a la presión con pegajosidad o adherencia inicial "doblemente curable". Cuando el adhesivo se cura inicialmente (o primariamente) mediante exposición al calor, el resultado es un adhesivo que muestra una pegajosidad y una capacidad de desprendimiento excelentes y buen equilibrio de resistencia a la cizalladura a alta temperatura. Cuando el adhesivo se expone posteriormente a temperaturas elevadas bajo condiciones de uso (un curado secundario), se produce una interacción intrínseca entre cadenas de copolímero adyacentes. Sin que eso suponga adherirse a una teoría particular, parece que los grupos epoxi de los monómeros glicidílicos interactúan con los grupos funcionales de ácidos carboxílicos, realizando de este modo un curado secundario intrínseco que reticula adicionalmente el copolímero.

40 Los adhesivos de la presente invención pueden comprender además otros adyuvantes convencionales, como cargas o rellenos, pigmentos, diluyentes y similares. La presente invención proporciona también el uso de los adhesivos de la invención en, por ejemplo, cintas de transferencia y cintas de revestimiento individual o doble formadas por un núcleo y al menos una capa superficial de adhesivos de la presente invención. Los adhesivos y las cintas de la presente invención presentan buena adherencia sobre diversos sustratos y se pueden usar para uniones estructurales y para otras aplicaciones.

45 Los adhesivos sensibles a la presión de la presente invención se preparan combinando ciertos copolímeros de base acrílica de alto peso molecular ("el copolímero") con un producto que proporciona pegajosidad junto con aziridina mezclada en línea y curando inicialmente la composición mediante exposición al calor. Esto se denomina en este documento curado primario o inicial.

50 El copolímero se prepara por copolimerización de monómeros que comprenden al menos un monómero escogido en cada uno de los grupos que consisten en ésteres de acrilato de alquilo y sus mezclas; un monómero glicidílico escogido en el grupo que consiste en ésteres de alilo y glicidilo, ésteres de acrilato de glicidilo, ésteres de metacrilato de glicidilo y sus mezclas, y un ácido carboxílico insaturado.

Se pueden incorporar en el copolímero ésteres de acrilato o metacrilato de alquilo que tienen menos de cuatro átomos de carbono, si se limita su cantidad a una tal que no dé como resultado un copolímero con una temperatura de transición vítrea más baja de aproximadamente -15°C.

55 Tomando como base el copolímero, los copolímeros de la presente invención comprenden típicamente de aproximadamente 55 a aproximadamente 85% en peso de un éster de acrilato de alquilo o de metacrilato de alquilo que contiene de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono en el grupo alquilo; de 0 a aproximadamente 35% en peso de un éster de acrilato de alquilo o de metacrilato de alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono en el grupo alquilo; de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2% en peso de un monómero glicidílico;

y una cantidad positiva máxima de aproximadamente 15%, preferentemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 13% en peso de un ácido carboxílico insaturado.

5 En una realización, la proporción de los monómeros se escoge para dar un polímero cuya temperatura de transición vítrea sea menor de aproximadamente  $-15^{\circ}\text{C}$ . Los copolímeros no curados de la presente invención tienen preferentemente un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 200.000, preferentemente de aproximadamente 200.000 a aproximadamente 1.000.000, según se determina mediante cromatografía de exclusión de tamaño, calibrada usando poliestireno.

10 Ejemplos de acrilatos o metacrilatos de alquilo que tienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono en el grupo alquilo son, sin que las posibilidades se limiten a ellos: acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de metilbutilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, metacrilato de isodecilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y productos similares, y sus mezclas.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados que son útiles en la presente invención son, sin que las posibilidades se limiten a ellos, los ácidos fumárico, metacrílico, acrílico y otros similares, además de sus mezclas.

15 Como se describe más adelante, el copolímero puede comprender también de 0 a 30% en peso, preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso, de un monómero con un grupo funcional activador cuya presencia en el copolímero rebaja la temperatura a la cual el adhesivo experimenta un curado secundario intrínseco a temperatura elevada típicamente en condiciones de uso.

20 Los copolímeros se pueden sintetizar utilizando técnicas de polimerización en masa, en disolución o en emulsión. Según una realización de la invención, los copolímeros se preparan en disolución utilizando una mezcla de disolventes. La polimerización en disolución supone el uso de mezclas de acetato de etilo y acetona. La proporción de disolventes se ajusta para proporcionar una temperatura de reflujo de aproximadamente  $68^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $78^{\circ}\text{C}$ . El contenido de sólidos durante la polimerización puede variar típicamente de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% con el fin de conseguir el peso molecular promedio deseado y también alcanzar viscosidades manejables en el reactor. La reacción se produce en presencia de iniciadores de radicales libres, preferentemente de tipo azo, por ejemplo, 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo. Además en el reactor se puede insertar una purga de nitrógeno lo que conduce a polímeros que tienen pesos moleculares que están típicamente por encima de 500.000.

#### Productos que proporcionan pegajosidad

30 Una vez que se ha preparado el copolímero, se formula un adhesivo resistente a la presión combinando el copolímero con un producto que proporcione pegajosidad o adherencia inicial. Se puede usar una amplia variedad de productos que proporcionen pegajosidad o adherencia inicial para aumentar la adherencia inicial y la fuerza necesaria para despegar el adhesivo. Entre tales productos se incluyen, aunque las posibilidades no se limitan a ellos, colofonias y derivados de colofonia entre los que se incluyen materiales que existen de manera natural en la oleoresina de los pinos, así como derivados de los mismos como ésteres de colofonia, colofonias modificadas como colofonias fraccionadas, hidrogenadas, deshidrogenadas y polimerizadas, ésteres de colofonia modificada y similares.

35 Está disponible comercialmente una amplia variedad de tales productos que proporcionan adherencia inicial o pegajosidad, que incluye, si bien las posibilidades no se limitan a estos productos: Foral<sup>®</sup> 85 (éster de glicerol de colofonia altamente estabilizada), Foral<sup>®</sup> 105 (éster de pentaeritritol de una colofonia hidrogenada), Stabilite éster 10 y Pentalyne<sup>®</sup> H, fabricados y vendidos por la compañía Hercules, Inc.; PE Estergum y productos similares, fabricados por Arizona Chemical Co. y Sylvatrac<sup>®</sup> 40N, Sylvatrac<sup>®</sup> RX, Sylvatrac<sup>®</sup> 95 y similares, fabricados por Sylvachem Corporation.

45 También se pueden emplear como productos que proporcionan adherencia inicial resinas terpénicas, que son hidrocarburos de fórmula  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , que existen en la mayoría de los aceites esenciales y las oleorresinas de plantas y resinas terpénicas modificadas con fenol como alfa-pineno, beta-pineno, dipenteno, limoneno, mirceno, bornileno, canfeno y similares. También se pueden usar varias resinas de hidrocarburos alifáticos como Escorez<sup>™</sup> 1304, fabricada por Exxon Chemical Co. y resinas de hidrocarburos aromáticos basadas en compuestos con nueve átomos de carbono, con cinco átomos de carbono, dicitropentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos sustituidos y derivados de estireno.

50 Asimismo, se pueden usar en la presente invención como productos que proporcionan pegajosidad resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas como Regalrez<sup>™</sup> 1018, Regalrez<sup>™</sup> 1033, Regalrez<sup>™</sup> 1078, Regalrez<sup>™</sup> 1094, Regalrez<sup>™</sup> 1126, Regalrez<sup>™</sup> 3102, Regalrez<sup>™</sup> 6108, etc., producidas por la compañía Hercules Corporation. Varias resinas fenólicas terpénicas del tipo SP 560, fabricadas y vendidas por la empresa Schenectady Chemical Inc.; Nirez 1100, fabricada y vendida por Reichold Chemical Inc. y Piccolyte<sup>®</sup> S-100, fabricada y vendida por Hercules Corporation, son productos que proporcionan pegajosidad especialmente útiles en la presente invención. Además, también se pueden usar para este fin diversas resinas alifáticas y aromáticas mezcladas, como Hercotex AD 1100, fabricada y vendida por Hercules Corporation.

Si bien las resinas descritas previamente son bastante útiles para proporcionar adherencia inicial a los copolímeros de la presente invención, las resinas concretas que proporcionan pegajosidad y la cantidad de las mismas seleccionada para una formulación dada pueden depender del tipo de polímero acrílico al que hay proporcionar pegajosidad. Algunas resinas, como Foral<sup>®</sup> 85, son ampliamente compatibles con composiciones acrílicas. Otras, como Regalrez<sup>™</sup> 6108, proporcionan pegajosidad a un número limitado de composiciones. El tipo de resina que proporciona adherencia inicial, así como la cantidad empleada, tienen que ser sustancialmente compatibles con el polímero acrílico. Tal y como se usa en este documento, la expresión “sustancialmente compatible” significa que cuando se combinan el copolímero y el producto que proporciona pegajosidad, la combinación resultante es sustancialmente transparente, en el sentido de opuesto a turbio, para una visión normal. Muchas resinas conocidas en la técnica anterior como útiles para proporcionar pegajosidad a los adhesivos sensibles a la presión de base acrílica se pueden usar de manera eficaz en la práctica de la presente invención, aunque el alcance de la invención no se limita solo a tales resinas. Se podrían usar las resinas descritas en Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, (“Manual de tecnología de adhesivos sensibles a la presión”), Von Nostrand Reinhold Company, capítulo 20, páginas 527-584 (1989). Especialmente útiles son las resinas descritas en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.418.120 y 4.726.983 y de la patente europea EP 0.303.430.

De nuevo, la cantidad de producto que proporciona pegajosidad usada en la presente invención depende del tipo de copolímero y de dicho producto usados. De manera típica, las composiciones de adhesivos sensibles a la presión preparadas de acuerdo con la presente invención comprenderán de aproximadamente 5% a aproximadamente 60% en peso total de uno o más productos que proporcionan pegajosidad o adherencia inicial.

#### 20 Reticuladores

El producto que proporciona pegajosidad se puede reticular debido a la presencia de reticulador aziridina. Se pueden usar reticuladores de aziridina convencionales. En una realización, el producto reticulador de aziridina es CX-100 de la empresa DSM Neoresins. El reticulador de aziridina CX-100 es un reticulador líquido de aziridina polifuncional activo al 100%. El reticulador se puede añadir utilizando un procedimiento de mezcla en línea justo antes de extender la mezcla sobre la red. El intervalo de nivel de reticulador es preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso, sobre la base del peso del adhesivo seco.

#### Otros aditivos

Los adhesivos de la presente invención pueden comprender además uno o más adyuvantes convencionales, como pigmentos, rellenos o cargas, plastificantes, diluyentes y similares. Si se desea, se proporcionan pigmentos en una cantidad suficiente para impartir el color deseado al adhesivo. Ejemplos de pigmentos son, sin que las posibilidades se limiten a éstos: rellenos inorgánicos sólidos como negro de carbono, dióxido de titanio y similares y colorantes orgánicos.

Si se desea, se pueden añadir diluyentes como plastificantes en lugar de una parte del producto que proporciona pegajosidad, con el fin de alterar las propiedades de adherencia inicial y resistencia a la cohesión.

Los adhesivos sensibles a la presión de la presente invención se pueden curar principalmente mediante exposición al calor, con un agente de reticulado químico, con radiación actínica o con radiación de haces electrónicos. El resultado es una adherencia inicial y posterior excelentes, y un buen equilibrio de cizallamiento a alta temperatura. La incorporación de acrilato de glicidilo y/o de metacrilato de glicidilo parece ayudar en la producción de los polímeros de alto peso molecular deseados.

En una realización de la invención, los adhesivos se curan principalmente mediante exposición al calor en condiciones de secado, es decir, los adhesivos se curan a temperaturas elevadas suficientes para evaporar el disolvente o los disolventes de la composición. Tales temperaturas están, de forma típica, entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 120°C.

Se produce un “curado secundario” de los adhesivos cuando el adhesivo se somete posteriormente a temperaturas elevadas, típicamente en condiciones de uso. Sin que por ello los autores se adhieran a ninguna teoría, se cree que se produce una interacción intrínseca entre grupos funcionales epoxi colgantes de los monómeros que contienen glicidilo polimerizados y grupos funcionales de ácido carboxílico colgantes de los monómeros de ácido carboxílico insaturados polimerizados. Debería entenderse que el “curado secundario” se puede producir también, al menos en parte, bajo las condiciones del curado primario, cuando el último se efectúa exponiendo el adhesivo al calor. De este modo, se puede producir alguna interacción entre los grupos funcionales epoxi y ácido carboxílico durante el curado primario. Esto da como resultado un rendimiento mejorado a altas temperaturas.

Se puede usar cualquier especie química que tenga el efecto de disminuir la temperatura de activación del curado secundario y que sea compatible con los adhesivos de base acrílica y con pegajosidad de la presente invención. Típicamente, la temperatura de activación es no mayor de aproximadamente 120°C. Ajustando la cantidad y el tipo de grupo funcional activador usado, es posible “sintonizar” la temperatura del curado secundario.

Además de las composiciones adhesivas descritas previamente en el texto, la presente invención proporciona tanto cintas de transferencia como cintas de construcción en capas, siendo las últimas cintas que consisten en un núcleo

revestido por uno o por ambos lados con una capa superficial formada por un copolímero de base acrílica con adherencia inicial de la presente invención.

5 Las cintas de transferencia preparadas de acuerdo con la presente invención comprenden una película auto-soportada de adhesivo sensible a la presión como la descrita previamente y al menos un revestimiento protector que permita separar la lámina adhesiva. De este modo, los adhesivos sensibles a la presión pueden ser recubiertos con un revestimiento protector, como un papel protector revestido de silicona y pueden ser almacenados en un rodillo.

Los adhesivos y cintas de la presente invención muestran una excelente adherencia frente al desprendimiento respecto de una diversidad de sustratos como metales, plásticos y pinturas.

Se usaron los siguientes ensayos para determinar diversas propiedades físicas de la presente invención:

10 La fuerza necesaria para desprender el adhesivo a 90° se midió de una forma similar a la descrita en "Test Methods for Pressure Sensitive Adhesives" (Métodos de ensayo para adhesivos sensibles a la presión), 8ª edición, PSTC número 1 (PSTC significa Pressure Sensitive Tape Council), con el adhesivo laminado sobre una película de Mylar de 50,8 µm.

15 El ensayo electrónico de resistencia a la cizalladura de la película adhesiva se llevó a cabo como sigue: una pieza de acero inoxidable con forma de L se unió con una segunda pieza de acero inoxidable con un agujero y un extremo utilizando el adhesivo sensible a la presión que se estaba estudiando. Se colgó una carga de 200 g a la segunda pieza a través del agujero. La pieza con forma de L se asegura a un sustrato de tal forma que la parte laminada de las dos piezas esté colocada de manera horizontal y el peso esté colocado verticalmente. Se midió el tiempo necesario para que la segunda pieza se desprendiera de la pieza con forma de L a 60°C, para caracterizar el poder de retención del adhesivo.

20 El ensayo de elevación de cúpula se realizó colocando un cuadrado de 2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada) con un respaldo de aluminio de 50,8 µm sobre un agujero de diámetro 13 mm con remaches de 11 mm en el agujero. Hay tres agujeros por placa en forma de cúpula triangular. Se colocó un peso de 1 kg en medio de los agujeros y se midió el levantamiento del adhesivo alrededor de la base del agujero.

25 Las propiedades dinámicas de cizallamiento (módulos y tangente delta) se midieron utilizando un equipo TA Instruments ARES con placas paralelas de 8 mm. La superposición tiempo-temperatura se llevó a cabo tomando 25°C como la temperatura de referencia.

Sin que eso suponga limitaciones, el siguiente ejemplo ilustra la invención.

### Ejemplo 1 – HPA HC

30 Se preparó una mezcla de monómeros mezclando 207 g de acrilato de butilo, 61,2 g de acrilato de 2-etil-hexilo, 23,1 g de ácido acrílico y 0,1 g de metacrilato de glicidilo. Se introdujeron 68,5 g de esta mezcla en un reactor de 1,5 litros purgado con nitrógeno, equipado con un agitador de turbina de paletas orientadas, un condensador de reflujo y un termistor. También se añadieron 29,7 g de acetato de etilo y 18 g de acetona. El contenido del reactor se calentó hasta reflujo y se añadieron 0,05 g de Vazo® 64 (2,2'-azo-bis-isobutironitrilo), fabricados y vendidos por Dupont, en 35 4,5 g de acetato de etilo. En un corto período de tiempo, comenzó a producirse un vigoroso reflujo y se mantuvo el contenido del reactor durante 15 minutos. En este momento, se mezclaron los monómeros que quedaban con 195 g de acetato de etilo, 40 g de acetona y 0,24 g de Vazo® 64 y se añadieron como una única mezcla de alimentación durante 3 horas. Durante todo el proceso de alimentación de la mezcla, se mantuvo la temperatura, para que el contenido del reactor estuviera bajo reflujo. Una hora después de que se hubiera acabado de añadir la mezcla, se añadieron 0,12 g de Vazo® 64 en 9 g de acetato de etilo y 4 g de acetona y se mantuvieron durante otra hora más. Esta etapa se repitió dos veces más. Al final de la última adición, se mantuvo la mezcla en reflujo otra hora más y luego se añadieron 178 g de tolueno y 27 g de heptano. El porcentaje de contenido de sólidos al final era de 36% y la viscosidad de 8000 Pa.s utilizando la varilla número 4 de un viscosímetro Brookfield a 12 rpm. El polímero resultante consistía en 71% en peso de acrilato de butilo, 21% en peso de acrilato de 2-etil-hexilo, 8% de ácido 40 acrílico y 0,03% en peso de metacrilato de glicidilo. El polímero se formuló con 20% en peso de compuesto que proporciona pegajosidad Dertophene T (un compuesto fenólico terpénico) fabricado por DRT, Francia. El adhesivo ya con el producto que le proporciona adherencia inicial se mezcló luego en línea con 0,1% de CX-100, el reticulador de aziridina de NeoResins, Países Bajos. Se usó un sistema especial de dosificación y mezcla, LADO-MIX V-SB, fabricado por DOPAG, Suiza para dosificar con precisión y mezclar de forma homogénea el adhesivo pegajoso con 50 el reticulador de aziridina justo antes de extenderlo sobre la red dando el ejemplo 1, identificado como HPA HC.

La composición se extendió en forma de capa sobre una película soporte para dar un espesor de recubrimiento de aproximadamente 60 g/m<sup>2</sup> y la película se secó a 70°C durante 15 minutos.

Con el propósito de comparar, se evaluó el producto FT 2022, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Ensayos de rendimiento a alta temperatura

	HPA HC, como ejemplo de la presente invención	FT 2022 como control
Fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90°C, 15 minutos, PP a temperatura ambiente (N/m y N/pulgada)	602 N/m (15,3 N/pulgada)	315 N/m (7,0 N/pulgada) deslizamiento de la barra
Fuerza de desprendimiento del adhesivo a 90°C, 15 minutos, acero inoxidable a temperatura ambiente (N/m y N/pulgada)	760 N/m (19,3 N/pulgada)	768 N/m (19,5 N/pulgada)
Fuerza de desprendimiento a alta temperatura (80°C) (N/m y N/pulgada)	402 N/m (10,2 N/pulgada)	276 N/m (7,0 N/pulgada)
Ensayo de resistencia a cizalladura con 400 g, a 232°C	10.000 minutos	5 minutos
Ensayo de elevación de cúpula (aumento de diámetro)	1,0 mm	3,0 mm

Tabla 2. Resultados de los ensayos electrónicos de resistencia a la cizalladura

Descripción	Tiempo para el desprendimiento a 60°C con una carga de 200 g
3M 300MP	40 min
HPA HC como ejemplo de la presente invención	95 min
S624	2 min

Tabla 3. Propiedades mecánicas dinámicas

Identificación de la muestra	Descripción	Frecuencia (rad/s)	Tangente $\delta$ (max)	$G'/\tan \delta$ a 10000 rad/s	Nivel de convertibilidad predictivo del adhesivo
		(rad/s)		(N/m <sup>2</sup> ) (din/cm <sup>2</sup> )	
300 LSE	3M 300 LSE	4514	1,86	$1,24 \cdot 10^9 / 1,24 \cdot 10^8$	5
HPA HC	Ejemplo 1	3178	1,76	$2,75 \cdot 10^9 / 2,75 \cdot 10^8$	6

La frecuencia es la frecuencia para tangente de delta máxima.

- 5 Como se indica en la tabla 1, la cinta formulada de acuerdo con la presente invención muestra: 1) mayor adherencia en la prueba de desprendimiento del adhesivo a 90°C sobre plástico; 2) mayor adherencia a 80°C (alta temperatura); 3) un valor mucho más alto en el ensayo de resistencia a la cizalladura, a 232°C bajo una carga de 400 g y 4) un valor más bajo en el ensayo de elevación de cúpula, lo que indica mejores propiedades de alivio de las tensiones.

- 10 Como se indica en la tabla 2, la cinta formulada de acuerdo con la presente invención muestra el tiempo mayor para el desprendimiento a 60°C bajo una carga de 200 g comparada con las otras dos muestras.

Como se indica en la tabla 3, la cinta formulada de acuerdo con la presente invención muestra un valor de  $G' / \tan \delta$  mucho mayor a la frecuencia de 100.000 rad/s que la cinta 3M300 LSE, un equivalente comercial. Esta proporción se ha usado para predecir la capacidad de cortar el adhesivo con un útil, ya que cuanto mayor es dicha proporción, mejor es la capacidad de cortar el adhesivo con un útil.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición adhesiva sensible a la presión con adherencia inicial o pegajosidad que comprende un copolímero de base acrílica curado doblemente, que comprende al menos un monómero elegido en cada uno de los grupos que consisten en: ésteres de acrilato o metacrilato de alquilo y sus mezclas; un monómero glicidílico escogido en el grupo que consiste en éteres de alilo y glicidilo, ésteres de acrilato de glicidilo, ésteres de metacrilato de glicidilo y sus mezclas y un ácido carboxílico insaturado; un producto que proporciona pegajosidad y un reticulador de aziridina.
2. La composición de la reivindicación 1 que comprende además uno o más adyuvantes escogidos entre rellenos o cargas, pigmentos, diluyentes, plastificantes y similares.
- 10 3. Una composición adhesiva sensible a la presión con pegajosidad o adherencia inicial que comprende un polímero de base acrílica reticulado que comprende, sobre la base de copolímero, entre 90 y 50% de BA, de 5 a 40% de 2-EHA, de 0,01 a 0,1% de un éster de metacrilato de glicidilo, una cantidad positiva máxima de aproximadamente 10% de un monómero de ácido carboxílico insaturado, de 10 a 40% de sustancia que proporciona pegajosidad y de 0,05 a 1% de reticulador de aziridina.
- 15 4. Un método de preparación de un adhesivo sensible a la presión de curación doble, que comprende:
- a) copolimerizar una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero escogido en cada uno de los grupos que consisten en: ésteres de acrilato o metacrilato de alquilo y sus mezclas; un monómero glicidílico escogido en el grupo que consiste en éteres de alilo y glicidilo, ésteres de acrilato de glicidilo, ésteres de metacrilato de glicidilo y sus mezclas y un ácido carboxílico insaturado, para formar un copolímero;
- 20 b) añadir una sustancia que proporciona pegajosidad para preparar un adhesivo con adherencia inicial y
- c) añadir un reticulador de aziridina al adhesivo con adherencia inicial para obtener un adhesivo sensible a la presión curable doblemente.
- 25 5. El método de la reivindicación 4 que comprende además la adición al adhesivo sensible a la presión curable doblemente de uno o más adyuvantes escogidos entre rellenos o cargas, pigmentos, diluyentes, plastificantes y similares.
6. El método de la reivindicación 4 que comprende además:
- d) aplicar la formulación adhesiva en forma de revestimiento sobre un sustrato y
- e) secar la formulación adhesiva.
- 30 7. Un producto recubierto con adhesivo que comprende el adhesivo sensible a la presión de las reivindicaciones 1 o 2.
8. El producto de la reivindicación 7 que es una cinta.