

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 547**

51 Int. Cl.:

C09J 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009 E 09764841 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2379664**

54 Título: **Adhesivos sensibles a la presión, basados en caucho natural y poliacrilatos**

30 Prioridad:

17.12.2008 DE 102008062368

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

07.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CZERWONATIS, FRANZISKA;
BHANDARI, SABINE;
KREFT, CHRISTIAN;
BURMEISTER, AXEL y
BÜNZ, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 503 547 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

Adhesivos sensibles a la presión, basados en caucho natural y poliacrilatos

- 5 La presente invención se refiere a una nueva masa adhesiva sensible a la presión, a un proceso para su fabricación así como al uso de la misma como cinta autoadhesiva de propiedades mejoradas.

10 Las masas adhesivas sensibles a la presión se conocen desde hace décadas. Como masas adhesivas sensibles a la presión se denominan aquellas masas adhesivas, que ya después de una compresión relativamente ligera permiten la unión duradera con el soporte y después del uso pueden arrancarse de nuevo del soporte en lo esencial sin dejar restos. Las masas adhesivas sensibles a la presión se mantienen permanentemente pegajosas a temperatura ambiente, es decir, tienen una viscosidad suficientemente baja y una pegajosidad al tacto elevada, de modo que humectan la superficie del soporte o sustrato en cuestión cuando se aplica una ligera compresión. La capacidad de pegado de las masas adhesivas depende de sus propiedades adhesivas, mientras que la capacidad de arrancarlas de nuevo depende de sus propiedades cohesivas. Como base de las masas adhesivas sensibles a la presión se toman en consideración diversos compuestos. Cabe mencionar como grupos principales los cauchos naturales, los cauchos sintéticos y los acrilatos.

20 Ya se conocen desde hace mucho tiempo las masas adhesivas sensibles a la presión basadas en cauchos naturales.

El caucho natural dispone de propiedades cohesivas muy buenas. De todos modos, la escasa resistencia al envejecimiento y a la intemperie constituye un problema.

- 25 En el documento CA 698 518 se describe un proceso para lograr la fabricación de una masa por adición de una gran cantidad de plastificante y/o al mismo tiempo una intensa masticación del caucho. Es verdad que con este proceso se consiguen adhesivos sensibles a la presión de una fuerza adhesiva al tacto extraordinariamente alta, pero debido a la porción relativamente alta del plastificante o incluso por la fuerte degradación de la estructura molecular del elastómero hasta un peso molecular ponderal $M_w \leq 1$ millón solamente se consigue con limitaciones la resistencia al cizallamiento necesaria para la aplicación cuando la reticulación posterior es elevada.

30 El uso de mezclas de polímeros, en los que junto con el caucho natural no termoplástico se emplean también copolímeros de bloques en una proporción aprox. de 1:1, constituye en lo fundamental una solución de compromiso no satisfactoria, porque no aporta ni resistencias elevadas al cizallamiento para el uso como cintas autoadhesivas a temperaturas elevadas, ni mejoras notables con respecto a las propiedades descritas en las patentes.

40 En el documento JP 07 324 182 A2 se describe un proceso de varios pasos, en el que una cinta adhesiva por ambas caras presenta una capa adhesiva sensible a la presión basada en un adhesivo de resina acrílica y una segunda capa basada en una mezcla de un elastómero de isopreno y estireno, caucho natural y una resina de hidrocarburo no reactiva (Arkon P 100). Esta cinta sirve como cinta para la instalación de alfombras, en el que tampoco se plantean grandes exigencias de resistencia al cizallamiento a temperaturas elevadas.

45 El uso de elastómeros no termoplásticos se describe también en JP 95 331 197, en el que se emplea un caucho natural reactivo con isocianato (poliisopreno injertado con un éster de ácido maleico) de peso molecular promedio inferior a 1 millón con resinas de hidrocarburos alifáticos no reactivas, que se reticula con isocianatos bloqueados (por ejemplo Desmodur CT), para ello se reticula previamente la mezcla a 150°C durante cinco minutos, después se extiende sobre una lámina de PET y se reticula definitivamente a 180°C durante varios minutos (por ejemplo 15 minutos). Este proceso pone de manifiesto la necesidad de la reticulación final cuando el caucho natural ha sido objeto de una degradación excesiva durante el proceso de producción.

50 En la solicitud de patente JP 95 278 509 se reivindica una cinta autoadhesiva, en la que el caucho natural se mastica hasta un peso molecular medio $M_w =$ de 100.000 a 500.000, para conseguir una mezcla homogénea y extensible de resinas de hidrocarburo, de colofonia o derivado y de terpenos, que pueden procesarse bien entre 140°C y 200°C y presentan una viscosidad de 10 a 50×10^3 cps, pero que después exigen una dosis ESH (40 Mrad) extremadamente elevada, para asegurar que alcanzarán la resistencia al cizallamiento necesaria para el uso. El sistema es poco indicado para los materiales soporte de tipo papeles impregnados y/o encolados y para soportes textiles basados en la fibra de viscosa y similares, porque, cuando se aplican las dosis de radiación elevadas requeridas, el soporte sufre un daño significativo.

60 El uso de cauchos exclusivamente no termoplásticos como componentes elastómeros en la formulación de adhesivo sensible a la presión con la consiguiente ventaja de costes, que proporcionan por ejemplo los cauchos naturales frente a los copolímeros de bloques comerciales, y las excelentes propiedades, en especial la resistencia al cizallamiento del caucho natural y de los cauchos sintéticos similares, se describen con detalle en las patentes WO 94 11 175, WO 95 25 774, WO 97 07 963 y las correspondientes US 5,539,033, US 5,550,175. En ellas se describen

los aditivos habituales de la técnica de los adhesivos sensibles a la presión como son las resinas de pegajosidad (tackifier), los plastificantes y las cargas de relleno.

El proceso de producción publicado en cuestión se basa en una extrusora de doble husillo, que en la realización del proceso que se elige, que pasa por la masticación del caucho y posterior adición gradual de los distintos aditivos con el debido control de la curva de la temperatura permite el mezclado (compounding) encaminado a generar una mezcla homogénea de adhesivo sensible a la presión. Se describe con detalle el paso de masticación del caucho, previo al proceso de producción propiamente dicho. Es necesario y característico del proceso elegido, porque la tecnología que se elige para ello es inevitable para la posterior absorción de los demás componentes y para la extrusionabilidad de la masa mezclada final. Se describe también la inyección de oxígeno del aire, recomendada por R. Brzoskowski, J.L. y B. Kalvani en *Kunststoffe* 80 (8), pp. 922 y sig., 1990, para acelerar la masticación del caucho.

Este modo de proceso hace imprescindible el siguiente paso de la reticulación por radiación electrónica (ESH), así como el uso de sustancias reactivas que actúen como promotoras de la ESH con el fin de lograr un rendimiento eficaz de reticulación.

Los dos pasos del proceso se han descrito en las patentes mencionadas, pero los promotores de ESH elegidos tienden también a reacciones molestas de reticulación química a temperaturas elevadas. Esto limita el uso de determinadas resinas de pegajosidad. También son conocidas desde mucho atrás las masas adhesivas sensibles a la presión basadas en poliacrilatos. Los poliacrilatos disponen de propiedades adhesivas muy buenas, pero en términos de cohesión, los poliacrilatos son inferiores a otros compuestos.

Es pues, objeto de la presente invención desarrollar una masa adhesiva sensible a la presión que tenga buenas propiedades cohesivas y al mismo tiempo presente una buena resistencia a la intemperie y al envejecimiento.

Ahora se ha encontrado de modo sorprendente que una mezcla homogénea de caucho natural y por lo menos un componente poliacrilato combina también las propiedades positivas de las dos sustancias, es decir, una mezcla homogénea de este tipo dispone de buenas propiedades cohesivas y frente al caucho natural presente una resistencia claramente mejorada al envejecimiento y a la intemperie.

Homogéneo en el sentido de la presente invención significa homogéneo desde el punto de vista mesoscópico y macroscópico, y además que las propiedades son independientes de la dirección, es decir, que los compuestos de la invención son materiales isotrópicos.

La base de las masas adhesivas que contienen caucho es el caucho natural o cualquier mezcla de caucho natural y cauchos sintéticos, dicho caucho natural o cauchos naturales pueden elegirse en principio entre todos los tipos disponibles, por ejemplo los cauchos crepé, RSS, ADS, TSR o CV, en función del nivel de pureza y de viscosidad requeridos y dicho caucho sintético o los cauchos sintéticos se eligen entre el grupo de los cauchos de estireno-butadieno copolimerizados (SBR), los cauchos de butadieno (BR), el poliisopreno sintético (IR), los cauchos de butilo (IIR), los cauchos de butilo halogenado (XIIIR), los cauchos de acrilato (ACM), los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) y los poliuretanos y/o sus mezclas.

Se denomina componente poliacrilato en el sentido de esta invención cualquier compuesto, que esté formado por un polímero, cuyo armazón básico esté formado por monómeros de tipo acrilato.

El grupo de los monómeros de tipo acrilato está formado por todos los compuestos que tienen una estructura derivada de la estructura del ácido acrílico o del ácido metacrílico sin sustituir o sustituidos y también de los ésteres de estos compuestos, que responden a la fórmula general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, en la que el resto R^1 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y que el resto R^2 puede ser un átomo de hidrógeno o un resto elegido entre el grupo formado por los restos alquilo de C_1 a C_{30} saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o sin sustituir.

Como monómeros de tipo acrilato pueden utilizarse en principio todos los compuestos pertenecientes al grupo recién descrito, pero la elección concreta y sus proporciones ponderales deberán ajustarse a las exigencias derivadas del ámbito de aplicación pretendido.

Por ejemplo, como monómeros de tipo acrilato pueden utilizarse también los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, en los que el resto R^2 se elija entre el grupo de los restos alquilo de C_4 a C_{14} saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o sin sustituir, en especial restos alquilo de C_4 a C_9 . Los ejemplos específicos, sin pretender limitarlos a esta enumeración, son el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, por ejemplo el acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocitilo, metacrilato de isoocitilo y metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

5 Las propiedades del componente poliacrilato vienen determinadas sobre todo por la elección de los monómeros y por el peso molecular conseguido. Los principales monómeros son el acrilato de n-butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y el ácido acrílico. Los componentes monómeros adecuados se han descrito en "Acrylic Adhesives", Donatas Satas, en: Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, segunda edición, coordinado por Donatas Satas, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, páginas de 396 a 456.

Los componentes poliacrilato empleados contienen en especial [en cada caso en % en peso]

10 del 0 al 20 % de unidades ácido acrílico
del 0 al 100 % de unidades acrilato de n-butilo
del 0 al 100 % de unidades acrilato de 2-etilhexilo.

15 En una forma preferida de ejecución se emplean componentes poliacrilato que llevan del 0,5 al 12 % en peso de unidades ácido acrílico. En otra forma preferida de ejecución se emplean componentes poliacrilato que llevan del 0,5 al 3 % en peso de unidades ácido acrílico y del 99,5 al 90 % en peso, con preferencia especial del 99,5 al 96 % en peso de unidades acrilato de n-butilo. Otro ejemplo de unidades poliacrilato de la invención son los componentes poliacrilato que llevan del 80 al 90 % en peso de unidades acrilato de 2-etilhexilo y 8 bis 20 % en peso de unidades acrilato de n-butilo.

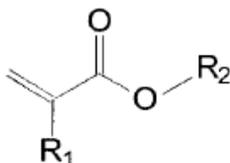
20 Los componentes poliacrilato de la invención pueden contener otras unidades de monómero, que permitan regular por ejemplo la temperatura de transición vítrea y la capacidad de reticulación. Son de ello el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de metiletilo, anhídrido maleico, acrilamida, metacrilato de glicidilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-octilo y los metacrilatos correspondientes de estos acrilatos. Los componentes poliacrilato de la invención contienen normalmente del 0 al % en peso de estas unidades de
25 monómero adicionales, ya sea exclusivamente una unidad de monómero adicional o mezclas de varios monómeros adicionales.

30 La temperatura de transición vítrea que se consigue depende de los monómeros empleados. Los componentes poliacrilato empleados para las masas adhesivas de la invención presentan en estado seco una temperatura de transición vítrea comprendida en especial entre -80°C y -15°C, con preferencia entre -75°C y -25°C y con preferencia especial entre -55°C y -35°C.

35 El contenido de sólidos de los componentes poliacrilato se sitúa en especial entre el 30 y el 70 % en peso, con preferencia entre el 45 y el 60 % en peso. A título ilustrativo cabe mencionar los componentes poliacrilato Primal PS 83d, Primal PS 90 de la empresa Rohm & Haas.

40 Si se desea, el componente poliacrilato puede llevar otros aditivos. Los reticulantes idóneos pueden ser resinas epoxi, derivados amino, por ejemplo la hexametoximetilmelamina y / o productos de condensación de una amina, por ejemplo la melamina, la urea con un aldehído, por ejemplo el formaldehído. Para conseguir componentes poliacrilato no adhesivos, se ha puesto de manifiesto que es favorable añadir eventualmente otras sustancias, que reaccionan por ejemplo con los grupos carboxilo del polímero. Son ejemplos de ello las aziridinas, por ejemplo la etilenimina, o propilenimina.

45 En un desarrollo posterior ventajoso se emplea un componente poliacrilato,
♦ que puede obtenerse por polimerización iniciada con radicales,
♦ que se basa por lo menos en un 65 % en peso en por lo menos un monómero acrílico del grupo de los compuestos de la fórmula general siguiente:



50 en la que $R_1 = H$ o CH_3 y el resto $R_2 = H$ o CH_3 o se elige entre el grupo de los grupos alquilo saturados de 2 a 20 átomos de carbono, con preferencia de 4 a 9, ramificados o sin ramificar, en los que el peso molecular promedio del componente poliacrilato es por lo menos de 650.000, y que, en el supuesto de que se aplique sobre un soporte, tiene una dirección preferida, el índice de refracción n_{MD}
55 medido en la dirección preferida es mayor que el índice de refracción n_{CD} medido en una dirección perpendicular a la dirección preferida y la diferencia $\Delta n = n_{MD} - n_{CD}$ es por lo menos de 1×10^{-5} .

Como ejemplos no exhaustivos de resto alquilo, que de manera preferida pueden utilizarse para el resto R₂, cabe mencionar los siguientes: el (met)acrilato de butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, 2-metilheptilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, dodecilo, laurilo o estearilo o el ácido (met)acrílico.

5 Es también ventajoso un componente poliacrilato que contiene hasta un 35 % en peso de comonomeros en forma de compuestos vinilo, en especial de uno o varios compuestos vinilo elegidos entre el grupo siguientes: ésteres de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, nitrilos de hidrocarburos insaturados etilénicamente.

10 En el sentido de la invención se entienden también dentro de la denominación "compuesto vinílico" los compuestos acrílicos que llevan grupos funcionales. Entre los compuestos vinílicos que llevan tales grupos funcionales están el anhídrido maleico, el estireno, los compuestos de estireno, el acetato de vinilo, la (met)acrilamida, la (met)acrilamida sustituida sobre N, el ácido β-acriloiloxipropiónico, el ácido vinilacético, el ácido fumárico, el ácido crotonico, el ácido aconítico, el ácido dimetilacrílico, el ácido tricloroacrílico, el ácido itacónico, el acetato de vinilo, el (met)acrilato de hidroxialquilo, los (met)acrilatos que llevan grupos amino, los (met)acrilatos que llevan grupos hidroxilo, con preferencia especial el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o el (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y los fotoiniciadores funcionalizados con un doble enlace; la enumeración anterior es meramente ilustrativa y no exhaustiva.

20 Para los componentes poliacrilato es especialmente ventajoso que la composición de los monómeros en cuestión se elija de tal manera que las masas adhesivas resultantes posean propiedades de adhesión sensibles a la presión con arreglo a la definición de D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, editorial VAN NOSTRAND REINHOLD, Nueva York]. Para ello, la temperatura de transición vítrea del componente poliacrilato debería situarse por ejemplo por debajo de 25°C.

25 Los componentes poliacrilato empleados según la invención se obtienen con preferencia por una polimerización iniciada con radicales.

30 La polimerización iniciada con radicales libres puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o de mezclas de disolventes orgánicos y agua o en masa. Se emplea con preferencia la menor cantidad posible de disolvente. El tiempo de polimerización, según el grado de conversión y la temperatura, se sitúa entre seis y 48 h.

35 En la polimerización en solución se emplean como disolventes con preferencia los ésteres de ácidos carboxílicos saturados (por ejemplo el acetato de etilo), los hidrocarburos alifáticos (por ejemplo el n-hexano o el n-heptano), las cetonas (por ejemplo la acetona o la metiletilcetona), la bencina de límite de ebullición definido o las mezclas de estos disolventes. Para la polimerización en medios acuosos o en mezclas de disolventes orgánicos y acuosos se añaden para tal fin los emulsionantes y estabilizadores que los expertos ya conocen. Como iniciadores de la polimerización se emplean los compuestos formadores de radicales habituales, por ejemplo peróxidos, compuestos azoicos y peroxosulfatos. Pueden emplearse también mezclas de iniciadores. Para la polimerización pueden emplearse también regulares que reducen el peso molecular y la polidispersidad. Como tales reguladores de polimerización pueden emplearse por ejemplo los alcoholes y los éteres. El peso molecular de las masas adhesivas acrilato sensibles a la presión se sitúa con ventaja entre 650.000 y 2.000.000 g/mol, con mayor preferencia entre 700.000 y 1.000.000 g/mol.

45 En otro modo de realización del proceso, la polimerización se efectúa en reactores de polimerización, que en general están provistos de agitador, varios recipientes de alimentación, refrigerante de reflujo, calentamiento y enfriamiento, y están equipados para trabajar en atmósfera de N₂ y con sobrepresión.

50 Después de la polimerización en disolventes puede eliminarse el medio de polimerización a presión reducida, esta operación se realiza a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 80 y 150°C.

55 En otra forma preferida de ejecución se emplea como componente poliacrilato un copolímero de poliacrilato (llamado a continuación simplemente "poliacrilato"), basado en ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, pero por lo menos una parte de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios. La porción de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico que contienen grupos hidroxilo primarios se sitúa en este modo preferido de realización del proceso hasta en un 25 % del peso del poliacrilato sin cargas de relleno orgánicas. Puede ser también ventajoso que el poliacrilato contenga por lo menos una parte de ácido acrílico polimerizado.

60 Se emplea con preferencia especial un poliacrilato que puede definirse como la siguiente mezcla de productos, que contiene monómeros de la composición siguiente:

65 a1) ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico de la fórmula siguiente CH₂ = C(R^I)(COOR^{II}), en la que R^I = H o CH₃ y R^{II} significa una cadena alquilo de 1 a 20 átomos de C, en una porción del 65 al 99 % en peso,

a2) acrilatos y/o metacrilatos, cuyo componente alcohol contiene por lo menos un grupo hidroxilo primario y/o compuestos vinilo copolimerizables con acrilatos, que contienen por lo menos un grupo hidroxilo primario, en una porción del 1 al 20 % en peso,

5 a3) y, en el supuesto de que las porciones de a1) y a2) no sumen el 100 % en peso, monómeros olefinicamente insaturados que contienen grupos funcionales en una porción del 0 al 15 % en peso.

Los monómeros se eligen con preferencia de tal manera que los polímeros resultantes puedan utilizarse a temperatura ambiente como masas adhesivas sensibles a la presión, en especial de tal manera que los polímeros resultantes tengan propiedades adhesivas sensibles a la presión según definición del manual "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York, 1989, páginas 444 - 514).

Los monómeros se eligen con preferencia de manera que los polímeros resultantes tengan una temperatura de transición vítrea $T_G \leq 25^\circ\text{C}$, entendida en el sentido de temperatura de transición vítrea dinámica para sistemas amorfos y de la temperatura de fusión de sistemas semicristalinos, que pueden determinarse con un análisis mecánico-dinámico (DMA) con frecuencias cortas.

Para obtener una transición vítrea T_G preferida para las masas adhesivas sensibles a la presión en los polímeros que tienen una $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ se eligen con gran preferencia los monómeros con arreglo a la descrito previamente de manera que la composición ponderal de la mezcla de monómeros se elija con ventaja para que con arreglo a la ecuación (E1) similar a la ecuación de Fox (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1, 123, 1956) el polímero resultante tenga el valor T_G deseado.

(E1)

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}}$$

25 En ella, n es el número correlativo de los monómeros empleados, w_n es la porción ponderal del monómero n en cuestión (% en peso) y $T_{G,n}$ es la temperatura de transición vítrea correspondiente al homopolímero obtenido a partir del monómero n en cuestión, expresada en $^\circ\text{K}$.

30 De modo especialmente preferido se emplean para a1) los monómeros acrílicos y metacrílicos, que abarcan los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico formados por grupos alquilo de 1 a 20 átomos de C y que contienen con preferencia de 4 a 9 átomos de C. Los ejemplos específicos, sin pretender limitarlos a esta enumeración, son el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, p.ej. el acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo. Otras clases de compuestos que pueden utilizarse para a1) son los acrilatos o metacrilatos de cicloalquilalcoholes puenteados, formados por lo menos por 6 átomos de C. Los cicloalquilalcoholes pueden estar también sustituidos, p.ej. por grupos alquilo C-1-6, átomos de halógeno o grupos ciano. Los ejemplos específicos son los metacrilatos de ciclohexilo, el acrilato de isobornilo, el metacrilato de isobornilo y el acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

En un procedimiento muy preferido se emplean para a2) monómeros que contienen grupos hidroxilo, de modo muy preferido grupos hidroxilo primarios. Son ejemplos de a2) el acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, 4-hidroxiestireno, el alcohol alílico, esta enumeración no es exhaustiva.

Los monómeros de a3) son p.ej. monómeros olefinicamente insaturados provistos de grupos funcionales, por ejemplo grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido, grupos ácido fosfónico, grupos amido, imido o amino, grupos isocianato, grupos epoxi o grupos tiol.

50 Son ejemplos especiales de a3) el ácido acrílico o el ácido metacrílico, el anhídrido maleico, el anhídrido itacónico, el ácido itacónico, el metacrilato de gliceridilo, el metacrilato de glicerilo, el ácido vinilacético, el ácido β -acriloioloxipropiónico, el ácido tricloroacrílico, el ácido fumárico, el ácido crotonico, el ácido aconítico, el ácido acrilonitrilodimetilacrílico, las amidas sustituidas sobre N por dialquilo, p.ej. la N,N-dimetilacrilamida, la N,N-dimetilmetilmetacrilamida, la N-tert-butilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinil-lactama, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el acrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, el acrilato de dietilaminoetilo, la N,N-etilolmetacrilamida, la N-(butoximetil)-metacrilamida, la N-metilolacrilamida, la N-(etoximetil)-acrilamida, la N-isopropilacrilamida, esta enumeración no pretende ser exhaustiva.

60 Son especialmente indicados los poli-acrilatos, que se obtienen por polimerización en masa, en solución o en emulsión y después eventualmente se concentran, sobre todo cuando contienen componentes volátiles.

En un procedimiento preferido, los poliácridatos tienen un peso molecular ponderal M_w por lo menos de 300.000 g/mol hasta un máximo de 1.500.000 g/mol. La determinación del peso molecular promedio se realiza por cromatografía de exclusión de tamaños (GPC) o la ionización y desorción láser asistida con matriz orgánica y la espectrometría de masas (MALDI-MS). Los poliácridatos contienen por lo menos un comonomero, que lleva uno o varios grupos hidroxilo primarios. Puede ser necesario realizar la polimerización en presencia de reguladores, por ejemplo tioles, compuestos halogenados y en especial alcoholes (isopropanol) para ajustar el peso molecular ponderal medio M_w al valor deseado.

Son también especialmente indicados los poliácridatos, que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares (polidispersidad < 4). Estas masas, aunque tengan un peso molecular relativamente bajo después de la reticulación, son especialmente resistentes al cizallamiento. Dado que, con respecto a un poliácridato de distribución normal, en el caso de uno que tenga una distribución estrecha se requiere un peso molecular más bajo para tener el mismo nivel de cohesión, la viscosidad y las temperaturas de proceso se reducirán. De este modo es posible que un poliácridato de distribución estrecha tenga un tiempo de procesamiento especialmente largo.

Los poliácridatos de distribución estrecha pueden sintetizarse por polimerización aniónica o por métodos de polimerización controlados, iniciados con radicales, siendo especialmente preferidos estos últimos. Se han descrito ejemplos en las patentes US 6,765,078 B2 y DE 10036901 A1 o US 2004/0092685 A1. Se puede recurrir también con ventaja a la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) para la síntesis de poliácridatos de distribución estrecha, en tal caso se emplean como iniciadores con preferencia los halogenuros secundarios o terciarios, monofuncionales o difuncionales, y para la abstracción del o de los halogenuros se emplean complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (EP 0 824111 A1; EP 826 698 A1; EP 824110 A1; EP 841 346 A 1; EP 850 957 A 1). Las diversas posibilidades de la polimerización ATRP se han descrito además en los documentos US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Opcionalmente puede ser ventajoso reticular de modo definitivo la capa reticulada térmicamente sometiéndola a una irradiación y acción química. Para ello es especialmente indicada la reticulación por radiación electrónica.

Para las masas adhesivas de la invención puede ser ventajoso que no contengan resinas. De modo opcional, para el control y el ajuste de determinadas propiedades adhesivas técnicas y como agente de transferencia de fases pueden añadirse resinas al compuesto o mezcla. Las resinas de pegajosidad que pueden añadirse son sin excepción todas las resinas de pegajosidad conocidas y descritas en la bibliografía técnica. Cabe mencionar a título representativo las resinas de pineno, de indeno y de colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas terpénicas y las resinas de terpeno-fenol así como las resinas de hidrocarburos C_5 , C_9 y otras. Se puede emplear cualquier combinación de estas y de otras resinas para ajustar a voluntad las propiedades de la masa adhesiva resultante. Pueden utilizarse con ventaja especial todas las resinas compatibles (solubles) con el acrilato en cuestión, en especial cabe mencionar todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, las resinas de hidrocarburos basadas en monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenados, las resinas de hidrocarburos funcionales y las resinas naturales. Una resina de terpeno-fenol preferida es por ejemplo el Dertophene T 110, un derivado de colofonia hidrogenado preferido, el Foral 85.

Se puede utilizar cualquier combinación de estas y otras resinas para ajustar a voluntad las propiedades de la masa adhesiva resultante. En general pueden utilizarse todas las resinas compatibles (solubles) con el polímero en cuestión. Se remite de modo explícito al manual "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, 1989), en el que se describe el estado de la técnica.

Además del caucho natural, el componente poliácridato y el componente resina de pegajosidad, la masa adhesiva de la invención puede contener otros aditivos, por ejemplo plastificantes (p.ej. poliácridatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos o polifosfatos), reticulantes, cargas de relleno (p.ej. fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferillas de vidrio macizas o huecas, microesferillas de otros materiales, ácido silícico, silicatos), agentes de germinación o gérmenes de cristalización, agentes hinchantes, pigmentos, aditivos reológicos, aditivos para mejorar la adherencia, elastómeros, auxiliares de mezclado (compounding), antioxidantes, p.ej. en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de filtros solares, absorbentes de luz UV así como auxiliares y aditivos diversos, por ejemplo agentes desecantes (por ejemplo tamices moleculares de zeolita u óxido de calcio), agentes de fluidez y extensibilidad y/o humectantes, por ejemplo tensioactivos o catalizadores.

Como cargas de relleno adicionales pueden emplearse con gran preferencia diversas formas de creta, se emplea con preferencia especial la creta Mikrosöhl (de la empresa Söhlde). Cuando las cantidades añadidas preferidas no superan el 30 % en peso, las propiedades adhesivas técnicas (fuerza adhesiva inmediata sobre acero) no varían de modo decisivo por la adición de las cargas de relleno y en algunos casos incluso conducen de modo sorprendente a mejoras (resistencia al cizallamiento a temperatura ambiente).

Además, antes o después de la concentración de los poliácridatos, pueden añadirse o incorporarse a la mezcla cargas de relleno difícilmente inflamables o resistentes a la llama, por ejemplo polifosfato amónico, también cargas de relleno eléctricamente conductoras, por ejemplo negro de humo conductor, fibras de carbono y/o esferillas recubiertas de plata, también aditivos ferromagnéticos, por ejemplo los óxidos de hierro (III), también aditivos para generar capas espumadas, por ejemplo hinchantes, esferillas de vidrio macizas, esferillas de vidrio huecas, microglobos expandibles, antioxidantes, agentes de protección a la luz, agentes de protección al ozono.

La masa adhesiva de la invención contiene con ventaja:

x % en peso de caucho natural,
y % en peso por lo menos de un componente poliácridato,
v % en peso por lo menos de un componente resina de pegajosidad y
w % en peso de aditivos, se tiene que cumplir que:

$10 \leq x \leq 80$,
 $10 \leq y \leq 95$,
 $0 \leq v \leq 50$,
 $0 \leq w \leq 10$ y
 $x+y+v+w = 100$.

Tales compuestos presentan una buena cohesión y al mismo tiempo buena resistencia al envejecimiento y a la intemperie.

La masa adhesiva de la invención contiene con preferencia especial entre el 10 y el 60 % en peso, con preferencia entre el 20 y el 50 % en peso de caucho natural y entre el 40 y el 90 % en peso, con preferencia entre el 50 y el 80 % en peso del componente poliácridato. Puede contener todavía componentes de resina adhesiva y otros aditivos, pero son especialmente preferidos aquellos compuestos que aparte del caucho natural y el componente poliácridato no llevan otros componentes. En tales compuestos se alcanza un óptimo en lo que respecta a la mejora del comportamiento de envejecimiento con respecto a las masas de caucho y respecto a la mejora de la cohesión con respecto a los acrilatos.

Las masas adhesivas sensibles a la presión de la invención se producen con arreglo a un proceso, que consiste en los pasos siguientes:

(a) aportación del caucho natural, del componente poliácridato y eventualmente del componente resina de pegajosidad y de los aditivos; y
(b) mezclado de los componentes aportados en el paso (a) en una extrusora hasta conseguir una mezcla homogénea.

Como extrusora idónea se emplea p.ej. una extrusora de rodillos planetarios o una extrusora de doble husillo. Son preferidos una temperatura de extrusión de más de 130°C, con preferencia especial de 130°C, y un número de revoluciones de la extrusora en funcionamiento de mezclado y de acarreo de más de 50 revoluciones por minuto, con preferencia especial entre 75 y 100 revoluciones por minuto. De modo conveniente se elige un perfil de temperaturas que sea idóneo para el procesado o transformación de los componentes aportados en el paso (a), de modo que permita realizar de manera óptima el mezclado mencionado en el paso (b) y eliminar eficazmente el agua contenida en la dispersión ligeramente amónica de la dispersión de copolímero acrilato.

El perfil de temperatura se diseñará con preferencia de modo que el caucho natural de la primera zona de mezclado se mezcle eventualmente con una porción de la resina a una temperatura de 120 a 190°C para formar una mezcla homogénea. Al principio de la segunda zona de mezclado se añade el acrilato en forma de dispersión, pero por el enfriamiento resultante de la evaporación del agua se reduce la temperatura de la mezcla a 120-140°C. El agua evaporada se extrae con dispositivos apropiados, por ejemplo una campana de vacío. Al final de la extrusora se saca una masa adhesiva seca con una temperatura de 130°C. Con el mezclado de los componentes en un dispositivo mezclador adecuado, p.ej. una extrusora de rodillos planetarios, (paso b)), pueden fabricarse mezclas homogéneas (que a continuación se llamarán también "blends") de poliácridatos y caucho natural prácticamente en cualquier proporción de mezcla. En un paso posterior, estos "blends" pueden pasarse por otra máquina de rodillos para generar una capa adhesiva sensible a la presión. Para ello se aplica la mezcla de modo conveniente en grosores de capa de 15 a 200 g/m², con preferencia de 50 g/m², sobre un soporte, con preferencia un papel o una lámina.

La mezcla se somete con preferencia a una reticulación por radiación electrónica (ESH), con lo cual se produce la reticulación. Este paso del proceso se lleva a cabo de modo conveniente después del desmoldeo de la mezcla.

Los dispositivos típicos de irradiación, que pueden emplearse, son los sistemas de cátodos lineales, los sistemas de escaneo o los sistemas de cátodos segmentados, en el supuesto de que sean aceleradores de rayos electrónicos. Una descripción detallada del estado de la técnica y de los principales parámetros se encontrará en Skelhorne,

Electron Beam Processing, en Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, vol. 1, 1991, SITA, Londres. Los voltajes típicos de aceleración se sitúan entre 50 kV y 500 kV, con preferencia entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación aplicadas se sitúan entre 5 y 150 kGy, en especial entre 20 y 100 kGy.

5 La exposición a la radiación electrónica produce la reticulación de la masa adhesiva sensible a la presión de la invención. De este modo se consigue una mejora notable de la resistencia a la temperatura de la masa adhesiva sensible a la presión de la invención, tal como han demostrado los ensayos de resistencia a la temperatura a corto plazo realizados. Estas pruebas se realizan con arreglo al ensayo llamado Shear Adhesion Failure Temperature (abreviatura: SAFT / método de ensayo propio de Tesa nº JOPMA 0013).

10 Finalmente, la invención se refiere al uso de las masas adhesivas recién descritas para una cinta adhesiva por una o por ambas caras, formada por lo menos por un soporte y una capa de una masa adhesiva sensible a la presión.

15 Como materiales de soporte para la masa adhesiva sensible a la presión de la invención, por ejemplo para cintas adhesivas, se emplean los materiales habituales, con los que ya están familiarizados los expertos, por ejemplo las láminas (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC, poliimida, acetato de celulosa), los tejidos no tejidos, las espumas, los tejidos y las láminas de tejido y los papeles antiadhesivos (el papel cristal o "glassine", HDPE, LDPE). En otra forma de ejecución con la masa adhesiva sensible a la presión se fabrican cintas de enmascarar. Esta enumeración no es exhaustiva.

20 La invención se explica seguidamente con mayor detalle mediante los ejemplos. Los resultados se presentan gráficamente en los diagramas anexos.

Métodos de ensayo

25 Resistencia al pelado (fuerza adhesiva)

El ensayo de la resistencia al pelado (fuerza adhesiva) se realiza del modo descrito a continuación:

30 Se pega una tira de la cinta (auto)adhesiva a estudiar en una anchura definida (estándar: 20 mm) sobre una plancha de acero bruñido o bien sobre todo soporte de adhesión o de ensayo que se desee, por ejemplo polietileno, policarbonato, vidrio, etc. pasando diez veces un rodillo de acero de 5 kg sobre ella. Las cintas adhesivas por ambas caras se refuerzan por el reverso con una lámina de PVC rígido de 36 µm de grosor. La plancha así preparada se sujeta en las mordazas del aparato de ensayo, se arranca la cinta adhesiva por su extremo libre con las mordazas de un dinamómetro, una de ellas que tira desde un ángulo de pelado de 180° y se desplaza con una velocidad de 35 300 mm/min, y se registra la fuerza necesaria para realizar el pelado. Existe también la posibilidad de realizar el ensayo de las placas así preparadas después de un período de almacenado, p.ej. después de 14 días a temperatura ambiente o bien después de 7 días de exposición a la radiación UV. Los resultados de las mediciones se indican en N/cm y se saca el promedio de tres a cinco mediciones. Las mediciones se realizan de modo estándar en un recinto climatizado a 23°C y un 50 % de humedad relativa del aire o bien en las condiciones posibles de aplicación, p.ej. a 40 5°C en una cámara climatizada dispuesta al efecto.

Determinación cuantitativa de la resistencia al cizallamiento: ensayo de cizallamiento estático (SSZ)

45 Se coloca una cinta adhesiva sobre un soporte de adhesión rígido predeterminado (en este caso: acero) y se somete a un esfuerzo de cizallamiento constante. Se registra el tiempo que resiste en minutos. Mediante una fijación apropiada de las planchas colgadas (ángulo: $179 \pm 1^\circ$) se asegura que la cinta adhesiva no se arrancará del canto inferior de la plancha.

50 Ante todo, este ensayo deberá aportar datos sobre la cohesividad de la masa. Pero esto solamente se conseguirá cuando los parámetros de peso y temperatura se elijan de tal manera que durante el ensayo se produzca realmente un fallo cohesivo. El ensayo aporta también información sobre la adhesión sobre un soporte o sobre una combinación de adhesión y cohesividad de la masa.

55 Se pega una tira de 13 mm de anchura de la cinta adhesiva a ensayar sobre una plaquita de acero pulido (soporte) en una longitud de 5 cm con un rodillo de 2 kg que se pasa 10 veces sobre ella. El reverso de las cintas adhesivas por ambas caras se cubre con una lámina de aluminio de 50 µm de grosor y, de este modo, las cintas quedan reforzadas. A continuación se coloca un lazo de correa en el extremo inferior de la cinta adhesiva. Seguidamente con tornillo y tuerca se fija una plaquita de adaptador en el anverso de la placa del ensayo de cizallamiento, para asegurar el ángulo predeterminado $179 \pm 1^\circ$. El tiempo de reposo entre enrollado y aplicación del esfuerzo deberá situarse entre 10 y 15 minutos. Los pesos se cuelgan después sin sacudidas con el lazo de la correa. Un cronómetro automático determina el momento del cizallamiento de la muestra ensayada.

60 Resistencia a la temperatura a corto plazo (SAFT)

65

La SAFT (Shear Adhesion Failure Temperature) es una prueba rápida de la resistencia a corto plazo de las cintas adhesivas a la temperatura en aumento.

5 Se pega una cinta adhesiva, cortada en una anchura de 10 mm y provista de un refuerzo de 5 mm de anchura por el reverso, sobre una placa de acero mantenida a temperatura constante y pasando un rodillo de acero de 2 kg sobre dicha cinta con una velocidad de 10 m/min, ida y vuelta, 3 veces. La tira de ensayo pegada de este modo y el refuerzo se cortan por el canto superior en la misma longitud, para que el sensor o palpador pueda registrar el camino de cizallamiento recorrido durante la medición. La muestra preparada se somete a un esfuerzo de cizallamiento con el peso predeterminado de 50 g. Durante la prueba se anotan el tramo de cizallamiento en μm y la temperatura en $^{\circ}\text{C}$. Se calienta la superficie de la unión pegada a razón de $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$ empezando en 30°C y terminando en 200°C . La medición finaliza en el momento en el que se alcanza la temperatura final predeterminada de 200°C o cuando se alcanza un tramo de resbalamiento de $1000 \mu\text{m}$.

15 Lista de materias primas

En los ejemplos descritos seguidamente se emplean las siguientes materias primas.

Tabla 1. Lista de materias primas

nombre comercial	materia prima / IUPAC	fabricante / suministrador
caucho SVR 3L	caucho natural (NR)	Kautschukgesellschaft mbH
Primal PS 83.D	poliacrilato (Ac)	Rhom & Haas
Piccotac 11 OO-E	resina de hidrocarburos alifáticos	Eastman Chemical Middelburg B.V.
Dertophene T 110	resina de terpeno-fenol	DRT (Willers & Engel)

20 Formulaciones

Por el proceso descrito se fabrican los siguientes sistemas de masas, que se ilustran con mayor detalle en los ejemplos que siguen o se evalúan mediante los métodos de ensayo ya mencionados.

25 Tabla 2. Formulaciones empleadas

formulación	NR [% en peso]	Ac [% en peso]	Piccotac 1100-E [% en peso]	Dertophene T 110 [% en peso]
A	0	100		
B	19	81		
C	33	67		
D	46	54		
E	57	43		
F	67	33		
G	75	25		
H	50		50	
I	23	47		29
J	42	32		26
K	58	19		24
L	70	9		22
M	20	80		
N	50	50		

30 Las masas autoadhesivas fabricadas con arreglo a las formulaciones recién indicadas se recubren sobre un soporte de PET de $23 \mu\text{m}$ (Kemafoil HPH100, Coveme) en cada caso aplicando $50\text{g}/\text{m}^2$ de masa adhesiva.

Ejemplo 1

5 Se realiza el mezclado de las masas autoadhesivas de las formulaciones de A a G con arreglo al proceso antes descrito, se sacan del molde en forma de bandas y después se recubren depositando en cada caso 50 g/m² de masa adhesiva sobre un soporte de PET de 23 µm de grosor.

10 Con las probetas fabricadas se determina en cada caso la fuerza adhesiva sobre acero en una medición inmediata, es decir, sin almacenado, y además después de la reticulación por exposición a la radiación electrónica (ESH) con un voltaje de 160 kV y una dosis de 50 kGy.

Tabla 3. Evaluación del ejemplo 1

formulación	fuerza adhesiva sobre acero	
	inmediata [N/cm]	después de la ESH [N/cm]
A	5,0	2,1
B	4,1	1,8
C	4,0	1,7
D	3,7	1,6
E	2,9	1,4
F	2,5	1,2
G	1,9	0,7

15 Los poliácridatos presentan una fuerza adhesiva que depende en gran manera de la reticulación ESH. En el ejemplo (diagrama 1), la fuerza adhesiva cae de 5,0 N/cm en estado no reticulado a 2,2 N/cm después de la reticulación ESH. En comparación con ello, las masas de base caucho casi no reaccionan. Estas tendencias aparecen también en las mezclas: cuanto mayor es la porción de acrilato, tanto mayor será la diferencia de fuerza adhesiva y viceversa, a medida que aumenta el contenido de caucho, disminuye la dependencia que tiene la fuerza adhesiva de la ESH. Con porciones de caucho natural se puede controlar por tanto la gran influencia que tiene la ESH en los poliácridatos.

Ejemplo 2

25 Se prepara una masa estándar basada en caucho natural sin antioxidantes (formulación H) con arreglo al proceso descrito, se saca del molde en forma de banda, se deposita en forma de recubrimiento sobre una lámina PET de 23 µm aplicando 50 g/m² de masa adhesiva y después se compara con muestras seleccionadas del ejemplo 1 en términos de resistencia de la unión pegada después de diferentes condiciones de almacenado.

30 En la tabla 4 se recogen las resistencias de la unión pegada determinadas y se comparan con las que tienen las formulaciones A, B, D y G, es decir, en función del contenido de acrilato.

Tabla 4. Evaluación del ejemplo 2

formulación	fuerza adhesiva sobre acero		
	t.amb. inmediata [N/cm]	5°C [N/cm]	después de 14 d t.amb. [N/cm]
A	5,0	4,1	8,8
B	4,1	3,3	4
D	3,7	3	2,3
G	1,9	2,1	0,8
H	3,5	1,8	3,8

35 En la tabla 4 y en el diagrama 2 se recogen otros resultados adhesivos técnicos de mezclas de NR y Ac con un contenido del 81, 54 y 25 % de acrilato en comparación con el acrilato puro y de una masa basada en caucho natural. Se representan las pruebas de fuerza adhesiva correspondientes a temperatura ambiente (23°C) y 5°C también después de 14 días de reposo sobre el acero. Las probetas de temperatura baja se pegan a 5°C (se les pasa el rodillo según la norma de ensayo) y también se miden. Se ha podido demostrar que con determinadas proporciones de mezcla, incluso sin la adición de resina, se pueden lograr fuerzas de adhesión como las que son muy habituales por ejemplo en el sector de las aplicaciones de las cintas de enmascarar. El acrilato puro pierde fuerza adhesiva a temperaturas bajas y después de un reposo de 14 días a temperatura ambiente muestra todavía

un aumento enorme, en torno a 3,8 N/cm. Sin embargo esto es muy normal para los acrilatos y en comparación no se observa en tal medida en las masas de caucho natural. También las masas de caucho natural, por sus Tg relativamente altas, pierden fuerza de adhesión en frío cuando se aplican en torno a 0°C. En cambio, las mezclas de caucho natural y acrilato presentan en el intervalo en cuestión fuerzas adhesivas muy equilibradas, que varían solamente en una diferencia de 0,5 N/cm.

Ejemplo 3

Tabla 5. Evaluación del ejemplo 3

formulación	fuerza adhesiva sobre vidrio		Δ de fuerza adhesiva
	t.amb. inmediata [N/cm]	después de 1 semana de UV [N/cm]	
H	6,3	4,3	2,0
G	0,4	1,8	-1,4
F	0,8	2,0	-1,2
C	1,3	2,4	-1,1
A	1,4	2,5	-1,1

La resistencia al envejecimiento y a la intemperie de las mezclas de la invención puede considerarse también como una nueva y significativa característica. Si se toma para la comparación una masa estándar de caucho natural (formulación H) sin antioxidante, entonces esta presentará una pérdida de fuerza adhesiva habitual en las masas de caucho después de un almacenado de una semana con exposición a una lámpara de luz solar (véase la tabla 5 o el diagrama 3).

Aquí deberían tomarse en consideración solamente las tendencias y no los valores absolutos de la fuerza adhesiva. A las mezclas no se les ha añadido resina y ni se han reticulado por ESH, por lo tanto presentan una fuerza adhesiva claramente menor que la masa de caucho natural.

Las mezclas de caucho natural y poliacrílatos de la invención presentan aquí más bien la tendencia de los acrilatos en el reposo. Todas las mezclas estudiadas presentan un aumento en sus fuerzas adhesivas de más de 1 N/cm. Es también interesante que, en comparación con el acrilato puro, los contenidos de aprox. un 20 % de caucho en la mezcla no tienen al parecer ningún efecto en la fuerza adhesiva ni el envejecimiento. Solamente después de que el contenido de caucho natural se sitúe en aprox. el 50 % se observan variaciones en las propiedades adhesivas y de envejecimiento.

Ejemplo 4

Tabla 6. Evaluación del ejemplo 4

formulación	SSZ a t.amb. [min]	SSZ a t.amb. después de la ESH [min]
A	10	
B	20	
C	15	
D	15	
E	10	
F	15	
G	10	
I	40	360
J	60	450
K	240	650
L	170	4100

5 Mediante calorimetría diferencial DSC se ha podido demostrar que las mezclas de NR y Ac homogéneas a nivel macroscópico o visual tienen dos puntos de transición vítrea separados, por lo tanto a nivel microscópico existe un sistema bifásico. Este carácter bifásico explicaría al parece incluso los cortos tiempos de resistencia al cizallamiento SSZ de las mezclas NR/Ac sin reticular. Estas pueden mejorarse con la reticulación ESH, pero aquí se advierte ya una clara dependencia de la proporción entre NR y Ac (véase la tabla 6 y el diagrama 4). Cuanto más alto sea el contenido de caucho natural en la mezcla, tanto mayor será la SSZ correspondiente. Todavía más clara aparece esta tendencia en las mezclas, a las que se ha añadido resina, cuando se elige para ello una resina, que sea apropiada por igual para los dos sistemas de polímeros. Se puede hacer el seguimiento de la disolución de la resina en el caucho natural y en el acrilato por DSC. La resina parece actuar en este caso como “solubilizador” entre ambas fases. Esto se refleja en los tiempos de resistencia al cizallamiento, que aumentan enormemente. También en este caso se constata una dependencia clara del contenido de NR.

Ejemplo 5

15 En especial para los usos de enmascarar (en el ámbito exterior) es interesante el nivel de fuerza adhesiva de un producto en amplios intervalos de temperatura y después de períodos de tiempo prolongados (reposo).

20 Se puede demostrar que con las mezclas NR/Ac se puede alcanzar un óptimo, que presenta un mejor comportamiento de envejecimiento con respecto a las masas de caucho y mejores propiedades cohesivas con respecto a los acrilatos. Esto se observa en especial en las mezclas que llevan un 80 - 50 % de poliacrilato y un 20 - 50 % de caucho natural, véase la tabla 7.

Tabla 7. Evaluación del ejemplo 5

formulación	fuerza adhesiva sobre acero		
	a t.amb. inmediata [N/cm]	5°C [N/cm]	después de 14 d a t.amb. [n/cm]
M	4,0	3,3	4,0
N	2,5	3,0	2,3

25

REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva sensible a la presión, que contiene una mezcla homogénea de caucho natural y por lo menos un componente poliacrilato.
- 5 2. Masa adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene:
- x % en peso de caucho natural,
 y % en peso por lo menos de un componente poliacrilato,
 10 v % en peso por lo menos de un componente resina de pegajosidad y
 10 w % en peso de aditivos, siendo
 $10 \leq x \leq 80$,
 $10 \leq y \leq 95$,
 15 $0 \leq v \leq 50$,
 $0 \leq w \leq 10$ y
 $x+y+v+w = 100$.
3. Masa adhesiva según la reivindicación 2, caracterizada porque $10 \leq x \leq 60$, con preferencia $20 \leq x \leq 50$ y $40 \leq y \leq 90$, con preferencia $50 \leq y \leq 80$.
- 20 4. Masa adhesiva según la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque $v = 0$ y/o $w = 0$.
5. Masa adhesiva según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada porque el componente poliacrilato es un polímero elegido entre el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocitilo, metacrilato de isoocitilo y metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de de isobornilo o acrilato de 3,5-dimetiladamantilo o un copolímero por lo menos de dos de estos acrilatos.
- 25 30 6. Masa adhesiva según una de las reivindicaciones de 2 a 5, caracterizada porque el componente resina adhesiva es por lo menos una resina de hidrocarburos alifáticos y/o una resina de terpeno-fenol.
7. Masa adhesiva según una de las reivindicaciones de 2 a 6, caracterizada porque el aditivo es por lo menos un compuesto elegido entre el grupo de los plastificantes, reticulantes, cargas de relleno, agentes de germinación o gérmenes de cristalización, agentes hinchantes, pigmentos, aditivos reológicos, aditivos para mejorar la adherencia, elastómeros, auxiliares de mezclado (compounding), antioxidantes, absorbentes de luz, agentes desecantes, agentes de fluidez y extensibilidad y/o humectantes.
- 35 40 8. Proceso para la fabricación de una mezcla o compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 7, que consta de los pasos siguientes:
- (a) aportación del caucho natural, del polímero o copolímero de acrilato y eventualmente los aditivos; y
 (b) mezclado de los componentes aportados en el paso (a) en una extrusora hasta conseguir una mezcla homogénea y
 45 caracterizado porque el proceso se realiza a una temperatura de más de 100°C , con preferencia más de 130°C y con una velocidad del husillo de la extrusora de más de 50 rpm, con preferencia de 75 a 100 rpm.
9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque
- 50 c) la mezcla obtenida en el paso b) se aplica sobre un soporte en una cantidad de 15 a 200 g/m^2 , con preferencia de 50 g/m^2 , formando una capa adhesiva.
10. Proceso según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque después del paso c) se somete la mezcla a una reticulación por exposición a radiación electrónica.
- 55 11. Cinta adhesiva por una o por ambas caras, formada por lo menos por un soporte y por lo menos por una capa de una masa adhesiva sensible a la presión según una de las reivindicaciones de 1 a 7 o fabricada según el proceso de las reivindicaciones de 8 a 10.
- 60

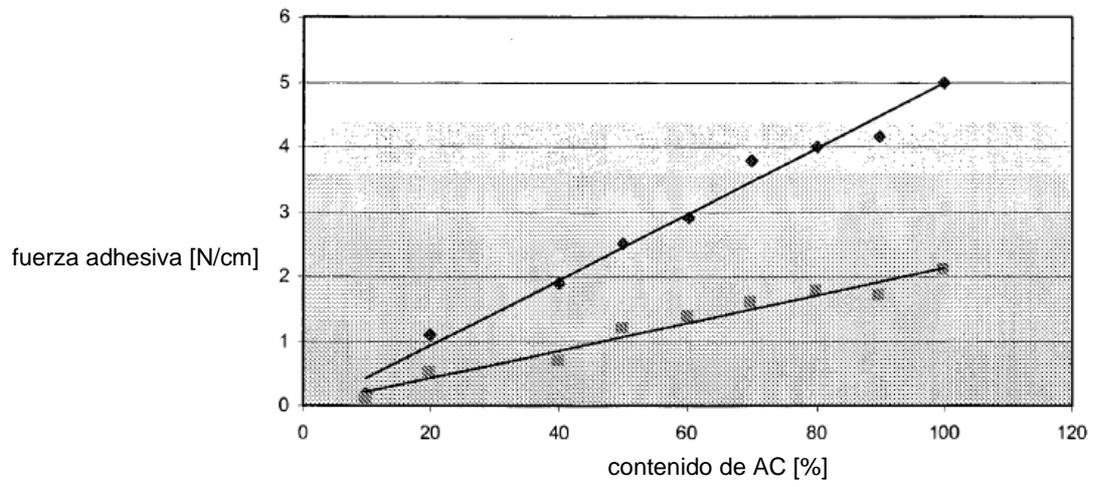


Diagrama 1

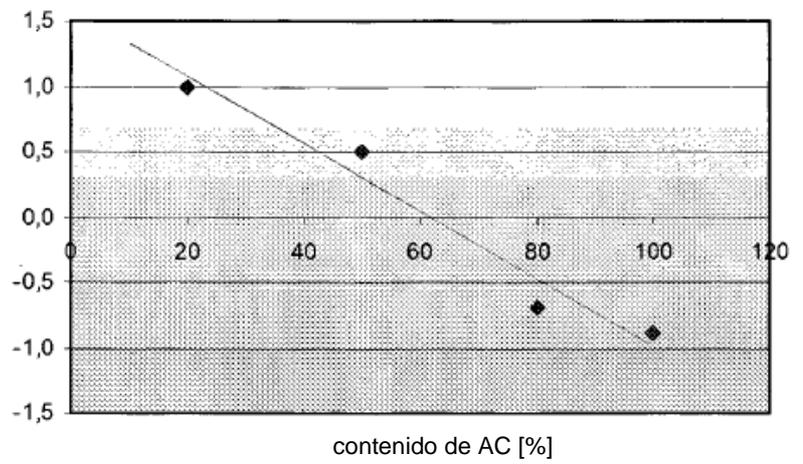


Diagrama 2

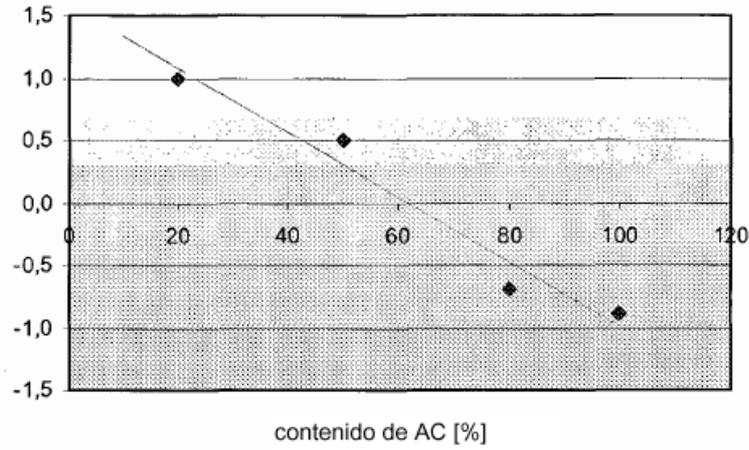


Diagrama 3

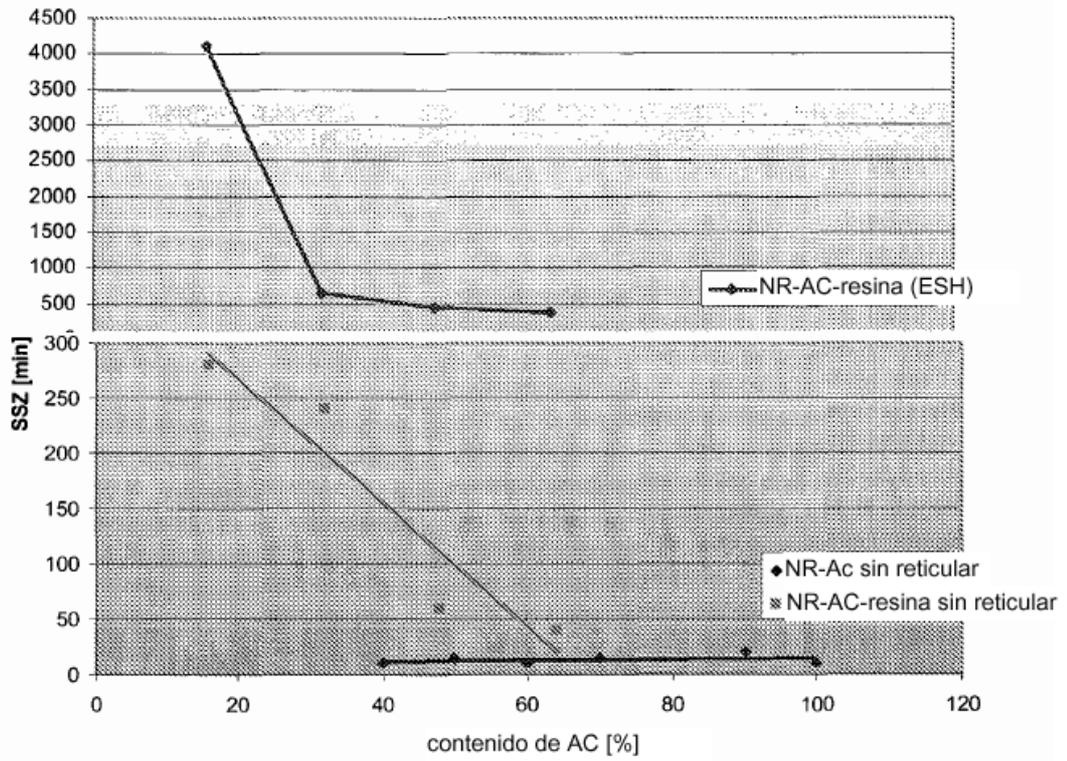


Diagrama 4