

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 982**

51 Int. Cl.:

C09J 7/02 (2006.01)
B65H 20/22 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
B41J 11/26 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
F24F 3/12 (2006.01)
B65H 20/20 (2006.01)
C09J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2011** **PCT/IB2011/055957**
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012** **WO12090151**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2011** **E 11813434 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 2658937**

54 Título: **Método de entrecruzamiento y dispositivo asociado**

30 Prioridad:

28.12.2010 FR 1061294
04.11.2011 EP 11187950

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

BOSTIK SA (100.0%)
253 Avenue du Président Wilson
93210 La Plaine-St-Denis, FR

72 Inventor/es:

CHARTREL, JEAN-FRANÇOIS;
GOUBARD, DAVID;
SAJOT, NICOLAS y
DE JONGE, JOHAN, GERRIT, JAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 622 982 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

Método de entrecruzamiento y dispositivo asociado

Campo de la invención

La solicitud describe un nuevo método de entrecruzamiento de una composición adhesiva entrecruzable mediante calentamiento y un dispositivo asociado.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de un artículo autoadhesivo, que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva. Más específicamente, la invención se refiere a un nuevo procedimiento para entrecruzar una composición adhesiva curable. También se refiere a artículos autoadhesivos mejorados que pueden obtenerse mediante este procedimiento.

Antecedentes tecnológicos

Los adhesivos sensibles a la presión (también llamados autoadhesivos) o PSA [*pressure-sensitive adhesives*] son sustancias que confieren al soporte recubierto con ellos una adhesividad inmediata (a menudo denominada "pegajosidad") a temperatura ambiente, lo que permite su adhesión instantánea a un sustrato bajo el efecto de una ligera y leve presión. Los PSA son ampliamente utilizados para la fabricación de etiquetas autoadhesivas que se pegan a los artículos con el fin de presentar información (por ejemplo, un código de barras, un nombre, un precio) y/o para fines decorativos o también médicos. Los PSA también se utilizan para la fabricación de cintas autoadhesivas para diversos usos. Por ejemplo, además de la cinta adhesiva transparente ampliamente utilizada en la vida diaria, se pueden citar los siguientes: la formación y el montaje de envases de cartón; la protección de superficies para obras de pintura, en construcción; el sostén de cables eléctricos en la industria del transporte; el pegado de alfombras mediante cintas adhesivas de doble faz.

Con vistas a la fabricación de etiquetas y/o cintas autoadhesivas, a menudo se aplican PSA mediante procesos de recubrimiento continuo a toda la superficie de una capa de sostén (imprimible cuando corresponda) de grandes dimensiones, en una cantidad (generalmente expresada en g/m^2) y que en este documento se expresa más adelante mediante la expresión "peso por unidad de área". La capa de sostén está constituida por papel o una película de material polimérico que tiene una o más capas. La capa adhesiva que cubre la capa de sostén puede estar cubierta, a su vez, con una capa antiadherente protectora (a menudo denominada "revestimiento desprendible"), por ejemplo compuesta por una película siliconada. El sistema multicapa obtenido se empaqueta, en general, enrollándose en forma de bobinas grandes de hasta 2 m de ancho y 1 m de diámetro, que pueden almacenarse y transportarse. Estas películas sobre los carretes se pueden convertir también en cintas autoadhesivas, cortando y empaquetando en rollos de un ancho y una longitud determinados. En esta etapa, la capa adhesiva debe estar lo suficientemente curada para evitar problemas de derrame. Los problemas de derrame corresponden al material adhesivo que se desprende de su lugar original porque carecería de resistencia mecánica al esfuerzo cortante. Las condiciones de cizallamiento pueden ser creadas por la temperatura, la tensión del rollo, la presión y los efectos mecánicos, y el derrame (también llamado fenómeno de escurrimiento) puede aparecer, por lo general, a los lados de los rollos, creando problemas de manipulación, almacenamiento y también, contaminación por polvo y partículas indeseadas. También es esencial para el artículo autoadhesivo fabricado que la capa adhesiva esté lo suficientemente curada para evitar la transferencia de material adhesivo a las piezas con las que se pone en contacto, en particular, la piel del usuario. Por otro lado, un curado demasiado intenso elimina las propiedades adhesivas.

Las cintas y las etiquetas autoadhesivas se producen generalmente con adhesivos que son reactivos o no, en fase disolvente. El propósito de los disolventes es facilitar la mezcla, dosificación, bombeo, etc., durante la producción de estos adhesivos y su uso, pero sobre todo, facilitar su recubrimiento en una capa delgada, que después de la evaporación creará la superficie autoadhesiva. El bajo contenido de sólidos secos de estos adhesivos asegura una reología de aplicación (viscosidad) adaptada al tamaño del rodillo y al secado. Sin embargo, el uso de disolventes está sujeto a una regulación cada vez más estricta, y los disolventes están destinados a desaparecer.

Más recientemente se han puesto en funcionamiento algunas líneas de producción con adhesivos en la fase acuosa. En este caso, aunque se evitan los problemas inherentes a los disolventes, queda todo el problema de secado del recubrimiento. (El secado debe ser progresivo por razones de aspecto, el agua tiene una alta entalpía de evaporación, en comparación con los de los disolventes habituales, y aquí también requiere calefacción y una ventilación y extracción potentes. El secado también debe ser total).

En la mayoría de los casos, los hornos de secado adaptados a la producción de cintas y etiquetas autoadhesivas (en particular, de alto rendimiento) tienen una longitud efectiva de 10 a 100 metros, se calientan por aire pulsado (80 °C a 180 °C) y están equipados con medios de extracción potentes para completar el secado, y en el caso de adhesivos en fase disolvente, para mantener los vapores emitidos por debajo de su límite de explosión. Estos métodos requieren mucha energía, son ruidosos y pesados en términos de mantenimiento. De hecho, la energía necesaria para evaporar el agua de la composición adhesiva recubierta es muy alta; por lo tanto, el proceso no es satisfactorio en lo que se refiere a la demanda de energía y por ende, es insatisfactoria desde un punto de vista ambiental.

Si se usa disolvente orgánico o agua como medios para recubrir el material adhesivo, la forma líquida impide

alcanzar pesos de recubrimiento muy elevados. Por encima de 150 g/m², incluso por encima de 70 g/m², esos recubrimientos más o menos líquidos —antes de que tenga lugar una parte significativa de la evaporación— serían muy difíciles de mantener en su lugar, en un soporte móvil no pegajoso y de que se logren realizar las etapas necesarias en la máquina para crear un ensamblaje terminado.

- 5 Por lo tanto, para altos pesos de recubrimiento, es necesario realizar el recubrimiento citado en más de una etapa, lo cual no solo se convierte en una barrera técnica, sino que además no redundaría en eficiencia alguna para la industria.

Recientemente, se han desarrollado tecnologías reactivas libres de disolventes con un 100 % de sólidos secos, en particular HMPSA (del inglés *Hot Melt PSA*) y PSA curado por UV (generalmente PSA acrílicos, entrecruzables por exposición a UV) e incluso más recientemente STPU [*Silyl Terminated Polyurethane*, poliuretano con terminación de sililo]-PSA Hot Cure [PSA de curado en caliente]. Por ejemplo una composición que es entrecruzable en caliente (y en presencia de humedad). Con el fin de obtener propiedades satisfactorias, dicha tecnología utiliza un nivel de humedad adaptado a la cantidad de adhesivo (en términos generales estequiométricos) y una temperatura relativamente alta (de entre 50 °C y 180 °C, preferiblemente, de entre 80 °C y 160 °C y, con mayor frecuencia, de entre 100 y 140 °C) con el fin de obtener la tasa de conversión deseada en un período definido, compatible con el tamaño de los hornos y las velocidades de la línea de producción.

Aunque este tipo de adhesivo normalmente puede usarse para revestimientos con un elevado peso de recubrimiento debido a que puede solidificarse muy rápidamente después del proceso de recubrimiento en condiciones de enfriamiento, existen algunas dificultades para conseguir altos rendimientos en términos de resistencia mecánica y térmica.

20 Hablando especialmente de HMPSA convencionales que no están destinados a ser adhesivos entrecruzados, por lo general existe una falta de resistencia mecánica y térmica, debido al nivel de peso molecular de las moléculas comprendidas en los materiales adhesivos. Para tomar ejemplos basados en la resistencia térmica y con muy pocas excepciones que son difíciles de considerar como industrialmente viables, las soluciones adherentes de adhesivos de fusión en caliente no pueden resistir temperaturas superiores a los 150 °C por más de unos pocos minutos. Una gran mayoría de aplicaciones para HMPSA no sería viable después de que la temperatura circundante alcanzara más de 100 °C. En general, los materiales poliméricos implicados se ablandan o se ablandan en demasía, e incluso pueden tornarse líquidos.

Por lo tanto, el objetivo del entrecruzamiento es aumentar el peso molecular de moléculas, típicamente polímeros, para aumentar la resistencia mecánica y térmica del material adhesivo y, por ende, de la unión adhesiva. El entrecruzamiento puede realizarse mediante reacciones químicas, en presencia o no de diversos compuestos posibles, incluso catalizadores, cocatalizador, agua, funciones ácidas, peróxidos, intermedios activados con peróxido, etc. Las condiciones de temperatura, radiación y presión pueden usarse para mejorar la velocidad o el efecto de estas reacciones.

En particular, el método utilizado para el entrecruzamiento de adhesivos, ya sea adhesivo sensible a la presión por fusión en caliente (HMPSA) o no, es el método de curado por UV. De acuerdo con este método que se usa a menudo con adhesivo 100 % sólido (sin disolvente, sin agua como medio para ayudar al proceso de recubrimiento), la composición adhesiva se aplica sobre una superficie y el soporte recubierto se somete a radiación ultravioleta. Por ejemplo, para procesos de polimerización radical, el entrecruzamiento solo puede hacerse sobre la superficie hasta un espesor de aproximadamente 100 micrómetros; de hecho, la radiación actúa superficialmente y una vez que la composición se entrecruza en la superficie, la superficie entrecruzada impide la penetración de las radiaciones, y el entrecruzamiento de la capa interna de la composición no es posible.

Por lo tanto, para pesos elevados de recubrimiento, es necesario realizar el entrecruzamiento en varias o muchas etapas sucesivas. Dicho proceso incluye una sucesión de etapas de recubrimiento, cada una seguida por una etapa de curado con UV. Otra desventaja del método de curado UV con procedimientos de polimerización radical reside en que el entrecruzamiento se detiene tan pronto como la composición deja de estar expuesta a la radiación ultravioleta; por lo tanto, el entrecruzamiento no puede continuar después de que el producto sale del final de la línea de producción, por ejemplo, durante el almacenamiento.

Otro método para entrecruzar HMPSA puede ser el método de haz de electrones. Este método requiere sistemas muy costosos y, por lo tanto, no es económicamente viable.

50 Aunque puede requerir un nivel controlado de humedad y una alta temperatura para asegurar que la reacción sea rápida, la tecnología reactiva basada en el entrecruzamiento térmico no contiene disolvente y requiere solamente un nivel muy bajo de extracción (principalmente útil para el funcionamiento satisfactorio del sistema de regulación en el horno o en la cámara). El hecho de que ya no sea necesario secar el recubrimiento como en el caso de las tecnologías basadas en disolvente o agua permite el uso de hornos más compactos, concretamente con un diseño del tipo horno o estufa y ya no del tipo secador. Pero la naturaleza muy pegajosa de los recubrimientos prohíbe todo contacto con superficies, incluso aquellas tratadas con materiales antiadherentes (Fluorocarbono (Teflon®) o tratamiento con plasma, por ejemplo). Los sistemas pueden ser horizontales o verticales, pero en todos los casos deben ser lineales.

En algunos campos de aplicación de los PSA, es conveniente e que la fuerza adhesiva de las etiquetas y/o cintas sobre el artículo sea resistente a las variaciones de temperatura. Por ejemplo, puede ser conveniente que la fuerza adhesiva se mantenga cuando la unión adhesiva que proporciona la fijación se expone (y también, por lo tanto, el artículo recubierto con la etiqueta y/o cinta), a una temperatura que puede variar en un amplio intervalo. Cabe
5 mencionar, a modo de ejemplo, pegatinas para usar en determinados componentes de los vehículos con motor (u otros vehículos) situadas cerca del motor o pegatinas para su uso en embalajes diseñados para recibir un líquido caliente durante su acondicionamiento u otras pegatinas para etiquetar artículos (por ejemplo, neumáticos) que se rotulan cuando están calientes, al final de las líneas de producción. También se puede mencionar el uso de cintas autoadhesivas para el montaje de piezas para las que es necesaria una buena resistencia térmica, como por
10 ejemplo en el caso de las terminaciones interiores de las aeronaves u otros vehículos.

El documento de patente con el número WO 2009/106699 describe una composición adhesiva entrecruzable por calor basada en un poliuretano, que comprende dos grupos terminales del tipo alcoxisilano.

El documento de patente europea con el número EP 2.336.208 describe una composición adhesiva entrecruzable por calor; dicha composición está basada en un poliéter que comprende dos grupos terminales tipo alcoxisilano hidrolizables.
15

Las composiciones de ambos documentos dan como resultado, después de recubrir sobre un portador seguido de curado, un adhesivo sensible a la presión que tiene propiedades ventajosas de adhesividad y fuerza adhesiva. Además, la unión adhesiva que proporciona la adherencia a un artículo del soporte autoadhesivo así obtenido retiene la fuerza adhesiva requerida en un amplio intervalo de temperaturas.

Dichos documentos no mencionan la producción de un artículo autoadhesivo que pueda utilizarse inmediatamente después de la salida de la línea de producción. Además, estos documentos no enseñan cómo obtener un artículo autoadhesivo con un peso de recubrimiento superior a 500 g/m².
20

El tiempo de curado necesario para obtener estas ventajosas propiedades de adherencia es un parámetro particularmente importante desde el punto de vista de la producción industrial de artículos autoadhesivos. Esto se debe a que determina las dimensiones del aparato en el que se cura la composición adhesiva, y también el tiempo de residencia correspondiente de la capa adhesiva recubierta, o bien el consumo de energía y, por tanto, la productividad del proceso en su conjunto. Para ser aplicable a escalas industriales, un proceso para la fabricación de artículos adhesivos debe presentar las siguientes características: un tiempo breve de residencia en el aparato para el curado y un alto nivel de curado a la salida de la línea de producción. En especial, se espera que el producto
25 pueda ser cortado y transportado justo después de la salida de la línea de producción, sin ningún problema de desbordes.

La figura 1 muestra un sistema según el estado de la técnica basado en la succión de caja aspirante, que permite que la cinta se invierta, con el lado recubierto de adhesivo mirando hacia el interior del bucle. Obviamente, un sistema de este tipo es complejo, difícil de controlar y de alto costo.

Por lo tanto, existe la necesidad de hallar un método de entrecruzamiento térmico que sea compacto, pero que aun así evite el contacto entre el material adhesivo y los diferentes elementos del dispositivo, y que tenga un diseño simple y robusto.
35

Un objetivo de la presente invención también reside en obtener un adhesivo sensible a la presión, con un entrecruzamiento homogéneo utilizando un proceso de recubrimiento de un paso.

40 **Compendio de la invención**

La solicitud describe un método para entrecruzar una composición adhesiva entrecruzable sin disolvente sobre una película, que comprende impulsar y/o guiar dicha película en una cámara climática, mediante un mecanismo o guía del tipo Caroll.

Las características particulares son las siguientes:

- 45 - La composición adhesiva es una composición adhesiva de HMPSA.
- La composición adhesiva es una composición adhesiva que comprende: del 20 al 85 % de un poliuretano o poliéter que comprende 2 grupos terminales del tipo alcoxisilano hidrolizable; del 15 al 80 % de una resina adherente compatible y del 0,01 al 3 % de un catalizador de entrecruzamiento.
- 50 - La temperatura en la cámara climática está comprendida entre 50 °C y 200 °C, preferiblemente entre 80 °C y 160 °C y, ventajosamente, entre 100 y 150 °C y/o la humedad relativa está comprendida entre el 30 y el 90 % de HR, preferiblemente es de aproximadamente 50 % de HR.
- La película forma corrugaciones paralelas o en zigzag al pasar por sobre múltiples rodillos de tensión.
- La cámara climática comprende, en la parte inferior, una serie de rodillos o ruedas del tipo Caroll y, en la parte

superior, una serie de cilindros macizos u otra serie de rodillos o ruedas del tipo Carroll.

- Los rodillos o las ruedas están montados móviles sobre el eje de sostén.

- Los rodillos o las ruedas están motorizados o son de marcha libre.

5 - La película en el mecanismo o la guía del tipo Carroll es cortada por un sistema de corte rotativo con un cilindro magnético y placas desmontables.

- Los rodillos o las ruedas están asociados con rodillos de apoyo o ruedas de apoyo.

- El método comprende una etapa de doble recubrimiento en ambos lados de la película.

- El método comprende, además, una etapa de corte para el recorte hasta alcanzar la medida deseada.

- La entrada y la salida de la cámara están situadas del mismo lado, en lados opuestos o en lados adyacentes.

10 - La película se precalienta a una temperatura próxima a la temperatura de la cámara antes del entrecruzamiento.

- La película se perfora.

La solicitud también describe una cámara climática que comprende un mecanismo o una guía del tipo Carroll.

Las características particulares son las siguientes:

15 - La temperatura en la cámara climática está comprendida entre 50 °C y 200 °C, preferiblemente entre 80 °C y 160 °C y, ventajosamente, entre 100 y 150 °C y/o la humedad relativa está comprendida entre el 30 y el 90 % de HR; preferiblemente es de aproximadamente 50 % de HR.

- La cámara climática comprende en su parte inferior una serie de rodillos o ruedas de accionamiento Carroll y, en la parte superior, una serie de cilindros macizos u otra serie de rodillos o ruedas del tipo Carroll.

- Los rodillos o las ruedas están montados móviles sobre el eje de sostén.

20 - Los rodillos o las ruedas están motorizados o son de marcha libre.

- La cámara comprende una multiplicidad de rodillos de tensión.

- La cámara está asociada con un dispositivo de corte del mecanismo o de la guía del tipo Carroll, que comprende un sistema de corte rotativo con un cilindro magnético y placas desmontables.

- Los rodillos o las ruedas están asociados con los rodillos de apoyo o las ruedas de apoyo.

25 - La cámara está asociada con un dispositivo de corte para el recorte hasta alcanzar la medida deseada.

El proceso definido anteriormente se basa en el uso de un denominado mecanismo (y/o guía) del tipo Carroll; es decir, que se basa en la utilización de los bordes de la película, generalmente con la presencia de orificios que permitan un accionamiento o guía mecánicos una tira perforada. La invención permite obtener una o más de las siguientes ventajas con un adhesivo entrecruzable que no posee disolvente:

30 - Compactibilidad, ya que la cara recubierta con adhesivo puede desplazarse con el recubrimiento mirando hacia el eje, dejando una zona de ocupación más pequeña.

- Un ahorro significativo en términos de inversión, pero sobre todo, en términos de funcionamiento (ahorro de energía, reducción de mantenimiento).

- Un ajuste de temperatura y humedad de la cámara (o horno) más sencillo.

35 - La posibilidad de realizar el recubrimiento en ambos lados.

Adicionalmente, la presente invención propone un procedimiento para fabricar un artículo autoadhesivo que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva; dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) acondicionar una composición adhesiva, que comprende al menos un polímero que contiene sililo, una resina adherente y un catalizador, a una temperatura variable entre 20 y 160 °C;

40 b) recubrir con la composición adhesiva lo siguiente:

b1) al menos una parte del sustrato o

b2) un soporte no adhesivo;

c) someter el artículo obtenido en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C y a un nivel de humedad caracterizado por una atmósfera en la que entre el 10 y el 100 % de las moléculas son moléculas de agua; y

si se elige b2), entonces,

- 5 d) depositar el sustrato sobre la composición adhesiva antes de la etapa c) o sobre la capa adhesiva después de la etapa c).

De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende, además, una etapa e) de someter el artículo obtenido después de la etapa c) a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C, preferiblemente entre 30 y 180 °C, más preferiblemente entre 40 y 160 °C.

- 10 De acuerdo con una realización, el recubrimiento en la etapa b1) se realiza sobre al menos el 50 % del sustrato, preferiblemente sobre al menos 75 % del sustrato, más preferiblemente, sobre al menos el 95 % del sustrato.

De acuerdo con otra realización, el recubrimiento del sustrato se realiza sobre al menos una parte de ambos lados del sustrato.

Según una realización, el sustrato es una rejilla o una malla o un sustrato no tejido.

- 15 De acuerdo con otra realización, el sustrato es un revestimiento desprendible.

Según una realización, en la etapa b) del procedimiento, la cantidad de composición adhesiva recubierta sobre el soporte está comprendida entre 10 y 1500 g/m², preferiblemente entre 50 y 1300, más preferiblemente entre 600 y 1300 g/m².

- 20 Según una realización, en la etapa c) del procedimiento, el nivel de humedad se caracteriza por una atmósfera en la que entre el 10 y el 90 % de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente entre el 15 y el 70 % de las moléculas son moléculas de agua, y la temperatura está comprendida entre 30 y 180 °C, preferiblemente entre 40 y 160 °C.

De acuerdo con una realización, la etapa c) del procedimiento se realiza en un aparato equipado con un circuito de ventilación externo que comprende un intercambiador de calor.

- 25 De acuerdo con una realización, se inyecta vapor en el circuito de ventilación externo.

Según una realización, el vapor es vapor seco.

Según una realización, en la etapa c) el artículo obtenido de la etapa anterior se somete a un tratamiento por exposición al vapor seco (= 100 % de moléculas de agua) y, opcionalmente, a un tratamiento adicional por una cantidad regulada (más baja) de moléculas de agua.

- 30 Según una realización, la inyección de vapor está regulada por un controlador proporcional integral derivativo.

La presente invención propone, además, un artículo autoadhesivo capaz de ser obtenido mediante el procedimiento de la invención, que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva, en el que el peso de recubrimiento de dicha capa adhesiva está comprendido entre 600 y 1500 g/m².

Según una realización, el peso de revestimiento de la capa adhesiva está comprendido entre 800 y 1300 g/m².

- 35 Según una realización, la capa adhesiva se cubre adicionalmente con un revestimiento desprendible.

Según una realización, el lado posterior del sustrato es una capa no adherente.

Según una realización, el sustrato es una cinta.

La presente invención propone, además, un procedimiento para unir el artículo autoadhesivo de la invención sobre una superficie, que comprende las siguientes etapas:

- 40 a) retirar la capa protectora no adherente, cuando dicha capa está presente;
b) aplicar el artículo sobre la superficie y
c) aplicar una presión sobre el artículo.

De acuerdo con una realización, la adhesión del artículo autoadhesivo a la superficie se caracteriza por una resistencia al esfuerzo cortante, a temperatura ambiente, con un peso de 1 kg, superior a 10 minutos, preferiblemente superior a 1 día, más preferiblemente, superior a 10 días.

45

Una ventaja de la presente invención reside en la producción de un artículo autoadhesivo con un entrecruzamiento homogéneo.

Otra ventaja de la presente invención reside en la producción de un artículo autoadhesivo que puede ser acondicionado justo después de la salida de la línea de producción.

- 5 Otra ventaja de la presente invención consiste en la producción de un artículo autoadhesivo que tiene una resistencia superior al cizallamiento a la salida de la línea de producción.

Otra ventaja de la presente invención radica en la producción de un adhesivo de alto peso de revestimiento usando un procedimiento de recubrimiento de una sola pasada.

Breve descripción de las figuras

- 10 La invención se describe con referencia a las figuras siguientes:

- La figura 1 muestra un diagrama de un horno comercial.
- La figura 2 muestra una vista de un mecanismo del tipo Caroll.
- La figura 3 muestra una vista en corte transversal de una cámara climática con un mecanismo del tipo Caroll.
- La figura 4 representa un rodillo y un rodillo de apoyo de un mecanismo del tipo Caroll.
- 15 - La figura 5 muestra una representación esquemática del procedimiento según una realización de la invención.
- La figura 6 es una representación esquemática de un artículo autoadhesivo obtenido mediante una realización del procedimiento según la invención.
- La figura 7 es una representación esquemática de un artículo autoadhesivo obtenido por otra realización del procedimiento según la invención.
- 20 - La figura 8 es una representación esquemática de un artículo autoadhesivo obtenido por otra realización del procedimiento según la invención.
- La figura 9 es una representación esquemática de un artículo autoadhesivo obtenido mediante otra realización del procedimiento según la invención.

Descripción de las realizaciones de la invención

- 25 La invención se describirá ahora con más detalle (en lo sucesivo, el término conducir o accionar también cubre el sentido de guiar, a menos que se indique específicamente lo contrario).

La figura 2 muestra una vista de un mecanismo del tipo Caroll (1). Este tipo de unidad lleva el nombre de su inventor y se utiliza en muchas industrias, en particular, en equipos de oficina y "punzonado" o corte lateral de medios (papel, tarjeta, etc.) para su transporte (traslado, transmisión de engranajes) y detección (sensores mecánicos o detección óptica), automatización, etc. El corte (2) se muestra aquí como que está en el costado, pero puede estar en el centro, o puede ser múltiple para películas extra-anchas o grandes anchos de bobina.

- 30 La película de sostén que recibe la capa adhesiva de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente se perfora por lo tanto con un recorte del tipo Caroll. Tal recorte se puede hacer a alta velocidad (> 100 m/minuto) en la mayoría de los soportes: papeles tratados con materiales no adherentes (tratados con silicona o caolín), papeles para etiquetas, películas termoplásticas (poliolefinas, poliéster, poliamida, etc.).

- 35 El corte se puede llevar a cabo mediante sistemas convencionales lineales o rotatorios (tipo punzón/matriz) o mediante sistemas de cilindros magnéticos de corte rotativo con placas desmontables (placas consumibles colocadas en los cilindros magnéticos, donde el magnetismo sostiene a las placas sobre el cilindro). El corte rotativo con cilindros magnéticos y placas desmontables permite un cambio rápido de herramientas, cambios en el diseño de las perforaciones y puede combinarse con un sistema de eliminación de residuos (aire comprimido, succión). De esta manera la película perforada y el entorno de trabajo se mantienen generalmente limpios (los recortes muy ligeros producidos por el punzonado tienden, en ausencia de succión efectiva, a fijarse a las superficies debido al efecto electrostático).

- 40 El corte rotativo con los cilindros magnéticos y placas desmontables se adapta a cambios frecuentes del ancho del carrete. Dicho corte permite que la trayectoria se ajuste rápidamente, por centrado o ajuste automático en un borde (calibrado en un borde del rodillo).

A través de este corte se obtiene una película que está destinada a recibir un depósito de un adhesivo entrecruzable sin disolvente. Este soporte de película es accionado o guiado en la cámara por mecanismos del tipo Caroll.

La figura 3 muestra, a modo de ejemplo, una cámara climática (3) con mecanismo del tipo Caroll, cuya naturaleza compacta es evidente. Para una longitud útil del horno de 25 metros, la longitud del piso es inferior a 2 metros, o incluso menor que 1,5 metros (para una altura del orden de 2 a 3 metros). El tiempo de residencia en la cámara climática corresponde al de una secadora de 25 metros que tiene solo un único pasaje según el estado de la técnica.

5 Esta compactibilidad ofrece un control térmico e higrométrico mejorado con respecto a una secadora lineal convencional. En la cámara ilustrada, la película forma bucles paralelos (ondulación paralela). La separación de los rodillos/las ruedas conduciría a la formación de un zigzag (corrugación u ondulación en zigzag).

Por lo tanto, la presencia de un mecanismo del tipo Caroll hace posible que la cara recubierta de adhesivo gire hacia el eje impulsor, pero sin la cara recubierta de adhesivo, que es pegajosa durante al menos parte del procedimiento,

10 tocando partes fijas o móviles del horno.

Los mecanismos (y/o guías) del tipo Caroll pueden ser de diferentes clases. Generalmente, se trata de rodillos o ruedas (4) provistas de puntas (5) que están incrustadas en los orificios de la cinta (6). Los orificios pueden adquirir diversas formas (circulares, cuadradas o cualquier otra), y también se puede prever que la fricción sobre un soporte adecuado solo sea suficiente para el accionamiento o que esté en niveles intermedios. Los rodillos o las ruedas

15 pueden ser de marcha o funcionamiento libre; la película se mueve simplemente por acción de un sistema de tracción fuera de la cámara climática. Los rodillos o las ruedas pueden estar motorizados, total o parcialmente, en la parte superior y/o inferior y/o media. Las ruedas también sirven para guiar la película y/o evitar la vibración durante el traslado de la película. La motorización de las ruedas puede ser sincrónica, con el fin de manejar la tensión de la película y evitar roturas.

20 Cuando el corte de las cavidades de Caroll en una película tiene lugar en asociación directa con el horno, la distancia entre los rodillos Caroll se puede ajustar al ancho deseado. Una de las ruedas se puede fijar en el eje, mientras que el espaciamiento con la rueda exterior (o si corresponde, la central) se puede controlar de acuerdo con la ubicación de las cavidades del Caroll hechas en la película. La rueda luego se mueve sobre el eje para adaptar el ancho de la película perforada.

25 En la realización de la figura 3, y en el caso del recubrimiento adhesivo de una sola cara, los rodillos superiores (7) pueden ser estándar, es decir macizos. De hecho, como la cara interna de la película no está recubierta de adhesivo puede descansar sobre cilindros estándar.

Las condiciones en la cámara son variables, según la naturaleza del adhesivo. Generalmente, la temperatura, como la humedad relativa, se regula con el fin de obtener el entrecruzamiento del adhesivo. Por lo tanto, la temperatura en la cámara está comprendida típicamente entre 50 °C y 200 °C, preferiblemente entre 80 °C y 160 °C y, ventajosamente, entre 100 °C y 150 °C; la temperatura también tiene en cuenta la naturaleza de la película (naturaleza química y espesor de la película). La humedad relativa, que puede estar controlada o no, ventajosamente lo está, y por lo general queda comprendida entre el 30 y el 90 % de HR, preferiblemente es de aproximadamente 50 % de HR. También puede contemplarse regular solo la temperatura, en el caso de sistemas adhesivos que se curen en caliente al 100 %, o solo la humedad, en el caso de sistemas adhesivos que curen en por

35 humedad al 100 %. Por lo general, los sistemas adhesivos curan en caliente y por humedad.

También es posible proporcionar deflectores en la cámara, con el fin de definir diferentes áreas dentro de la cámara. Se pueden proporcionar diferentes condiciones, en particular temperatura, en las diferentes áreas de la cámara.

40 Si es necesario, la regulación de la temperatura y humedad se lleva a cabo de varias maneras. El calentamiento puede ser interno o externo, generalmente externo. Pueden proporcionarse medios de extracción para mejorar la regulación, ya que incluso un flujo bajo es útil para este fin. También se puede inyectar vapor (si es necesario vapor seco), evitando al mismo tiempo la condensación en la película que forma el soporte.

En el funcionamiento de la cámara, la película que entra en la cámara se puede precalentar ventajosamente, para obtener un beneficio inmediato de la eficiencia del horno (el primer medidor dentro del horno está entonces disponible para el entrecruzamiento y no para aumentar la temperatura de la película).

45

También se pueden proporcionar rodillos de apoyo (4a), como se representa en la figura 4 (e indicados en la figura 3). La presencia de rodillos de apoyo puede ser útil para los propósitos del mecanismo distanciando la motorización, también puede permitir la guía y también puede ser útil para evitar desgarros y/o el pandeo (contracción entre rodillos). La forma cónica complementaria (opcional) ilustrada, al ejercer presión entre los rodillos, también hace posible tensar (ensanchar) la película mediante ajuste mecánico.

50

El procedimiento aquí descrito también permite la doble aplicación de adhesivo o recubrimiento doble en ambos lados. Esto puede ser útil para dos capas adhesivas, una en cada cara, ya que la composición de las dos capas adhesivas puede ser idéntica o diferente. Esto también puede ser útil en el caso de la aplicación de una capa no adherente, llamada capa "desprendible" en la otra cara de la película. De hecho, a menudo es necesario proveer una capa antiadherente para poder enrollar la película que ha recibido el adhesivo. Una posibilidad consiste en revestir la otra cara, por ejemplo, con una emulsión de silicona, de manera que durante el enrollado la película presente esta capa de silicona antiadherente junto a la capa adhesiva. En el estado de la técnica, era necesario invertir la película

55

con un complejo sistema de rodillos de tensión y devolver la película con el recubrimiento de silicona a la secadora; este control en el funcionamiento presentaba otros problemas.

Al salir de la cámara o del horno, el área perforada lateral (o según sea el caso, central) se retira mediante corte (recorte a medida, por tajos). Los residuos producidos (del orden del 5 al 7 %) se reciclan entonces. Los costes asociados a esta parte del método corresponden a los costes actuales asociados con el corte lateral. El corte lateral es de hecho necesario, ya que actualmente no es posible en la práctica cubrir el 100 % de la superficie útil con adhesivo, mientras que en la práctica es igualmente imposible conseguir un múltiplo perfecto del ancho de las cintas adhesivas o etiquetas para todos los artículos producidos en una unidad. Una tasa de desechos del orden del 10 %, o incluso más, es habitual.

La entrada y salida de la cámara con el mecanismo del tipo Caroll puede estar en el mismo lado, en lados opuestos o adyacentes. La flexibilidad en la definición de entrada y salida hace posible tener un solo operador para las diversas operaciones en una línea de producción, lo cual convencionalmente requiere dos.

La solicitud se refiere también a la cámara que comprende un sistema de mecanismo del tipo Caroll. La cámara comprende así un sistema de múltiples rodillos de tensión que utilizan ruedas o rodillos de mecanismo del tipo Caroll.

De acuerdo con una realización, la cámara climática comprende, además, medios de calentamiento que permiten mantener la temperatura entre 50 °C y 200 °C.

De acuerdo con una realización, la cámara climática comprende, además, medios de control de la humedad que permiten mantener la humedad relativa entre el 30 % y el 90 % de HR.

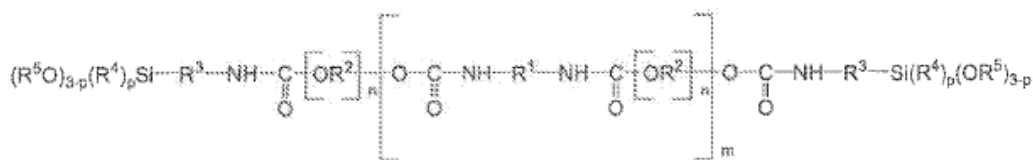
Puede usarse cualquier tipo de película que forme un soporte, tal como por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliéster (por ejemplo PET, *polyethylene terephthalate*), poliamida.

El adhesivo que está recubierto sobre una película es un adhesivo PSA entrecruzable, sin disolvente. Se pueden citar los adhesivos que son objeto de las solicitudes de patente EP0106330, CA2554743 y WO09/106699. También se pueden citar los adhesivos que son objeto de las solicitudes francesas a nombre del solicitante, presentadas con los números 07/09027 (publicadas como FR²925517 y WO2009106699) y 09/06194, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. En particular, el adhesivo es un adhesivo basado en poliuretano o poliéter; tal adhesivo puede comprender lo siguiente:

- del 20 al 85 % de un poliuretano o poliéter, que comprende 2 grupos terminales del tipo alcoxisilano hidrolizable;
- del 15 al 80 % de una resina adhesiva compatible y
- del 0,01 al 3 % de un catalizador de entrecruzamiento.

Preferiblemente, la composición adhesiva entrecruzable en caliente comprende del 40 al 65 % de poliuretano o poliéter y del 35 al 60 % de resina adherente.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende un poliuretano que comprende 2 grupos terminales del tipo alcoxisilano hidrolizable y que tiene la fórmula (Ia):



en la cual:

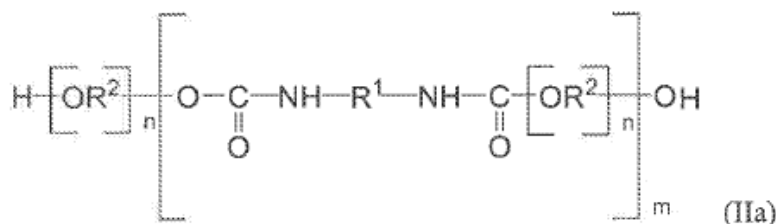
- R¹ representa un radical divalente hidrocarbonado, que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- R² representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R³ representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R⁴ y R⁵, idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando hay varios radicales R⁴ (o R⁵), estos sean idénticos o diferentes;
- n es un número entero tal que el peso molar promedio en número del bloque de poliéter de la fórmula $-[OR^2]_n-$ esté comprendido entre 300 Da y 30 kDa;

- m es un número entero tal que el peso molar promedio en número del polímero de fórmula (Ia) esté comprendido entre 600 Da y 60 kDa;

- p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

5 El poliuretano de Fórmula (Ia) contenido en la composición de acuerdo con la invención se puede obtener de acuerdo con el siguiente método.

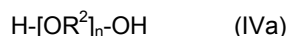
En una primera etapa, se prepara un poliuretano que comprende 2 grupos terminales hidroxilo y que tiene la fórmula (IIa):



10 Por reacción de un mol de diisocianato de la fórmula (IIIa):



Con aproximadamente dos moles de un diol de poliéter de la fórmula (IVa):



Que corresponde a una relación de números de las funciones NCO/OH igual a 0,5 aproximadamente.

15 La reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre 60 y 90 °C, durante un periodo de aproximadamente 2 a 8 horas, y de manera opcional, en presencia de un catalizador.

En una segunda etapa, el poliuretano de la fórmula (IIa) se convierte en un poliuretano de la fórmula (Ia) mediante una reacción de sililación con un isocianatosilano de la fórmula (Va):

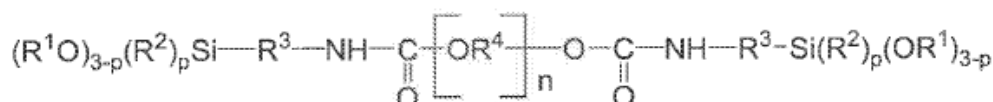


20 A una velocidad de aproximadamente un mol de poliuretano de la fórmula (II) para 2 moles del compuesto de la fórmula (Va).

Estas 2 etapas de síntesis se realizan en condiciones anhidras, para evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo de temperaturas típico para llevar a cabo estas reacciones es de 30 a 120 °C, y más particularmente, de 60 a 90 °C. Una variación menor con respecto a las estequiometías dadas anteriormente puede considerarse sin dificultad, con la condición de que no exceda del 10 % en la primera etapa (síntesis del poliuretano de la fórmula IIa) y del 2 % en la segunda etapa (síntesis del poliuretano de la fórmula Ia).

Se hace referencia a la patente europea EP 0.931.800 para más detalles sobre la preparación del poliuretano de la fórmula (Ia) que tiene grupos terminales del tipo alcoxisilano.

30 De acuerdo con otra realización, la composición adhesiva comprende un poliéter que comprende 2 grupos terminales del tipo alcoxisilano hidrolizable, que tiene una viscosidad, medida a 23 °C, de entre 25 y 40 Pa.s y para la fórmula (Ib):



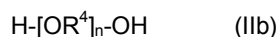
en el cual:

35 - R¹ y R², idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando hay varios radicales R¹ (o R²), estos sean idénticos o diferentes;

- R³ representa un radical divalente alquilenos lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono;

- R⁴ representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- n es un número entero tal que el peso molar promedio en número Mn del polímero de la fórmula (I) está comprendido entre 20 kDa y 40 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2;

5 El polímero de la fórmula (Ib) contenido en la composición de acuerdo con la invención se puede obtener haciendo reaccionar un diol de poliéter de la fórmula (IIb):



Con un isocianatosilano de la fórmula (IIIb):



A una tasa de aproximadamente un mol de diol de poliéter de la fórmula (IIb) para 2 moles del compuesto de la fórmula (IIIb).

15 Los dioles de poliéter de la fórmula (IIb) están ampliamente disponibles en plaza, al igual que los isocianatosilanos de la fórmula (IIIb). A título de ejemplo, se puede citar el gamma-isocianato-n-propiltrimetoxisilano que está disponible con el nombre de Geniosil® GF 40 o también alfa-isocianatometil-metildimetoxisilano que está disponible con el nombre comercial Geniosil® XL 42, ambos de la compañía Wacker.

20 Esta etapa de síntesis se lleva a cabo en condiciones anhidras, con el fin de evitar la hidrólisis de los grupos alcoxisilano. Un intervalo típico de temperaturas para llevar a cabo esta reacción es de 30 a 120 °C, y más particularmente de 60 a 90 °C. Se puede prever sin dificultad una pequeña variación relativa a las estequiometrías dadas anteriormente, con la condición de que no exceda del 2 %.

Los poliéteres de la fórmula (Ib) también están disponibles en plaza.

La resina es una resina adherente compatible, que tiene un peso molar promedio en número comprendido entre 200 Da y 5 kDa, y elegido entre las resinas capaces de obtenerse mediante lo siguiente:

- (i) por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts o
- 25 - (ii) por polimerización de alfa-metilestireno y, opcionalmente, por reacción con fenoles.

30 Con respecto a las resinas adherentes que pueden estar contenidas en la composición de acuerdo con la invención, por la expresión "resina adherente compatible" se entiende una resina adhesiva que, cuando se mezcla en las proporciones 50 %/50 % con el polímero de la fórmula (I), proporciona una mezcla sustancialmente homogénea. Tales resinas están disponibles comercialmente y, de las que pueden obtenerse por los métodos (i) y (ii) definidos anteriormente, se pueden mencionar los siguientes productos:

- método (i): Dertophene® 1510 comercializado por la empresa DRT, que tiene una masa molar Mn de aproximadamente 870 Da; Dertophene® H150 disponible de la misma empresa, que tiene una masa molar Mn de aproximadamente 630 Da; Sylvarez® TP 95 comercializado por la empresa Arizona Chemical, que tiene una masa molar Mn de aproximadamente 1200 Da;
- 35 - método (ii): Norsolene® W100 comercializado por la empresa Cray Valley, que se obtiene por polimerización de alfa-metilestireno sin acción de fenoles, con una masa molar en número de 900 Da; Sylvarez® 510 también comercializado por la empresa Arizona Chemical, con una masa molar Mn de aproximadamente 1740 Da, cuyo método de obtención incluye la acción de los fenoles.

40 El catalizador de entrecruzamiento que se puede usar en la composición de acuerdo con la invención puede ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica para la condensación de silanol. Como ejemplos de catalizadores, de derivados orgánicos de titanio, tales como acetilacetato de titanio (disponible comercialmente bajo la marca TYZOR® AA75 de la sociedad DuPont), se pueden citar: el aluminio, tal como el quelato de aluminio (comercialmente disponible bajo la marca KKAT® 5218 de la empresa King Industries) y las aminas, tales como 1,8-diazobis(5.4.0) undeceno-7 o DBU.

45 La composición adhesiva entrecruzable en caliente de acuerdo con la invención puede prepararse por un método que comprende lo siguiente:

- una etapa de mezcla en ausencia de aire, preferiblemente bajo una atmósfera inerte, del polímero de la fórmula (I) con la resina adherente, a una temperatura comprendida entre 50 y 170°C, preferiblemente entre 100 y 170° C, luego

- una etapa de enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 50 y 90 °C, y, ventajosamente, de alrededor de 70 °C, luego

- una etapa de incorporación del catalizador en dicha mezcla y, si procede, desecante y otros constituyentes opcionales.

5 La etapa de recubrimiento se lleva a cabo de manera estándar por medio de dispositivos de recubrimiento conocidos, tales como por ejemplo una boquilla del tipo rebordeada o de cortina, o también con un rodillo. Utiliza un peso por unidad de área de la composición adhesiva que oscila entre 3 y 500 g/m², preferiblemente entre 10 y 250 g/m². El material que se puede usar para la capa de sostén es, por ejemplo, papel o una película de material polimérico que tenga una o más capas, como se ha indicado anteriormente.

10 El tiempo necesario para el entrecruzamiento puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 1 segundo y 10 minutos, preferiblemente entre 30 segundos y 5 minutos. El tiempo de permanencia en la cámara climática se adapta en consecuencia.

15 Esta etapa de entrecruzamiento térmico da como resultado la creación —entre las cadenas poliméricas del poliuretano o poliéter y bajo la acción de la humedad— de los enlaces del tipo siloxano que conducen a la formación de una matriz polimérica tridimensional. La composición adhesiva que está entrecruzada de esta manera es un adhesivo sensible a la presión que confiere la adhesividad y la pegajosidad deseadas sobre el soporte recubierto con la misma.

20 La invención no se limita a la descripción del recubrimiento de un adhesivo de fusión en caliente que es entrecruzable térmicamente sin disolvente, sino que puede encontrar aplicaciones en otros campos, tales como, por ejemplo, recubrimiento adhesivo de papel y generalmente el transporte (traslado, transferencia) de soportes en forma de películas que han recibido un recubrimiento de un material de unión en un punto del proceso. En tales campos, se busca evitar cualquier contacto entre las partes adhesivas y el dispositivo. Se puede suministrar un acumulador aplicando el principio de mecanismo del tipo Caroll.

Otro objeto descrito en la solicitud es un dispositivo que comprende lo siguiente:

- 25 - Medios para revestir una película con una composición adhesiva,
- Una cámara climática según la invención,
- Medios impulsores para introducir la película recubierta con la composición adhesiva en la cámara climática.

Según una realización, el dispositivo comprende, además, medios para aplicar un revestimiento desprendible a la salida de la cámara climática.

30 De acuerdo con una realización, el dispositivo comprende, además, medios de bobinado de la cinta adhesiva a la salida de la cámara climática.

La invención proporciona un procedimiento para fabricar un artículo autoadhesivo, que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva; dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

35 a) acondicionar una composición adhesiva que comprende al menos un polímero que contiene sililo, una resina adherente y un catalizador, a una temperatura comprendida entre 20 y 160°C;

b) recubrir con la composición adhesiva lo siguiente:

b1) al menos una parte del sustrato; o

b2) un soporte no adhesivo;

40 c) someter el artículo obtenido en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C y a una atmósfera húmeda en la cual entre el 10 y el 100 % de las moléculas son moléculas de agua; y

Si se elige b2), entonces

d) depositar un sustrato sobre la composición adhesiva antes de la etapa c) o sobre la capa adhesiva después de la etapa c).

45 Tal como se utiliza en el presente documento, la frase “artículo autoadhesivo” pretende incluir cualquier artículo que pueda unirse a una superficie solo por la acción de una presión con la mano o con un equipo, sin el uso de adhesivos adicionales. Por “artículo autoadhesivo” también se debe entender un adhesivo sensible a la presión. Estos artículos pretenden exponer una superficie del PSA para el uso de adherirse a otras superficies para cerrar, mantener, sujetar o simplemente inmovilizar, exponer formas, logotipos, imágenes o información. Esos artículos se pueden utilizar en muchos campos, tales como el campo médico, de empaque, automotor o de la construcción. Se

pueden conformar según su aplicación final, por ejemplo en forma de cintas, tales como cinta industrial, cinta DIY, cinta de una cara o doble faz, cinta doble faz hecha de un portador único, o de múltiples portadores o sin portador, cinta fabricada con vehículos específicos como espumas de celdas cerradas, rejillas o material compuesto o textil o bandas extrusionadas o laminadas, o en forma de etiquetas, vendajes, apósitos para heridas, almohadillas gruesas recubiertas de PSA, cintas de marcado de carreteras o etiquetas, películas de PSA para artes gráficas.

Por “sustrato” se entiende una capa de sostén que está recubierta por la composición adhesiva en el artículo según la invención. El sustrato puede tener cualquier forma, pero comprende al menos una cara que es aproximadamente plana, la cual está recubierta con la capa adhesiva y que puede aplicarse sobre una superficie para adherirse sobre la misma. El sustrato puede tener dos caras idénticas o diferentes, con naturalezas químicas idénticas o diferentes y/o propiedades mecánicas idénticas o diferentes, para adaptarse a muchas formas de artículo autoadhesivo según sus aplicaciones finales.

El sustrato puede estar basado en cualquier tipo de materiales que se puedan usar de acuerdo con la necesidad de fabricación de los artículos de PSA, tales como artículos de cintas o etiquetas. Por ejemplo, el polipropileno, el polietileno y el papel son materiales de base para dicho portador, así como cualquier tejido plástico o fibroso útil que pueda ser manipulado a través de dichos artículos; tela, fibra metálica o materiales basados de fibra de vidrio también se pueden utilizar para algunas aplicaciones. De acuerdo con una realización de la invención, el sustrato es un vehículo basado en tereftalato de polietileno (PET).

Según una forma de realización, un lado del sustrato se adhiere a la capa adhesiva (lado frontal) y el otro lado se cubre adicionalmente con una capa no adherente, por ejemplo una capa realizada en un material siliconado (lado posterior). En este caso, el artículo autoadhesivo obtenido se puede enrollar fácilmente gracias a la presencia de una capa no adhesiva sobre el lado posterior del sustrato. Dicha capa antiadherente no se pega a la capa adhesiva, de manera que no hay transferencia de adhesivo entre la capa no adhesiva y la capa adhesiva. De acuerdo con otra realización, un lado (lado posterior) del sustrato se trata para que no sea pegajoso. Dicho sustrato presenta la misma ventaja que el sustrato cubierto con una capa no adherente.

Según una realización, el soporte es una rejilla o una malla o un material no tejido. En este caso, la capa adhesiva puede estar presente sobre una superficie del portador, pero también puede penetrar en el interior del portador durante su aplicación debido a la naturaleza porosa del portador, de manera que las fibras de las que está hecho el sustrato están completamente recubiertas por el adhesivo. En este caso, preferiblemente un revestimiento desprendible está presente sobre la capa adhesiva o la composición adhesiva.

De acuerdo con otra realización, el sustrato es un revestimiento desprendible. El revestimiento desprendible está destinado a ser retirado antes de la aplicación sobre una superficie para adherirse a la misma. Preferiblemente, el revestimiento desprendible (también llamado capa protectora no adherente) está hecho de película o papel siliconado, por ejemplo dicha capa se basa en material entrecruzado de polidimetilsiloxano. Típicamente, este revestimiento desprendible tiene un espesor de aproximadamente un micrómetro. Según una realización, el revestimiento desprendible puede tener dos superficies diferentes; dichas superficies pueden estar hechas con dos materiales diferentes.

Además, el sustrato puede ser pretratado por cualquier técnica, como plasma, tratamientos de corona o abrasión, o recubierto previo, para modificar las tensiones superficiales o en general, para ayudar con cualquiera de las características que se le van a dar al ensamble terminado.

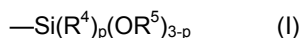
Tal como se usa en este documento, la “capa adhesiva” es la composición adhesiva curada obtenida al final del proceso. La composición adhesiva de acuerdo con la invención es preferiblemente cualquier adhesivo termofusible, es decir, que se aplica a temperaturas superiores a 50 °C, preferiblemente 70 °C, más preferiblemente 90 °C, sin una cantidad significativa de disolvente (típicamente menos del 5 % en peso sobre la base del peso total del material), tiene un aspecto de bucle que representa un comportamiento de PSA mínimo de 0,039 N/cm después de curar al menos parcialmente las funciones sililadas, preferiblemente sin residuos, sobre una placa de vidrio. Dicha composición adhesiva comprende al menos 5 % en peso de un oligómero o un polímero o una molécula grande con un peso molecular medio comprendido entre 100 y 250.000 g/mol, preferiblemente entre 200 y 80.000 g/mol preferiblemente entre 500 y 60.000 g/mol y una estructura química que comprende entre 0,01 y 4 mol/kg, preferiblemente entre 0,1 y 3,5 mol/kg de funciones sililadas.

Aquí, por “curado” se entiende “entrecruzamiento”.

De acuerdo con la presente invención, la “composición adhesiva” es un adhesivo sensible a la presión (PSA) entrecruzable libre de disolvente. Esta composición comprende al menos un polímero o una mezcla de polímeros, una resina adherente o una mezcla de resinas adherentes y un catalizador.

El polímero es un polímero que contiene sililo con una cantidad no significativa de disolvente, típicamente menos del 5 % en peso basado en el peso total del material. Por “polímero que contiene sililo” se entiende un oligómero o un polímero o una molécula grande con un peso molecular medio comprendido entre 200 y 80.000 g/mol, preferiblemente entre 500 y 60.000 g/mol y que tiene una estructura química que comprende entre 0,1 y 4 mol/kg de

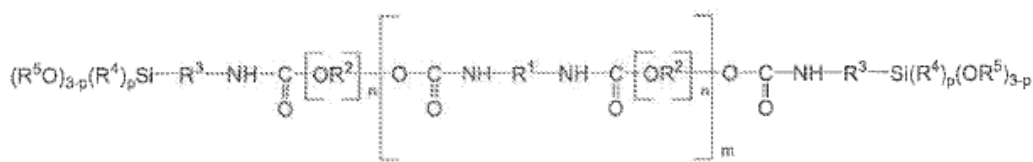
funciones sililadas, dichas funciones sililadas pueden injertarse en las extremidades del polímero o en cualquier parte de la cadena polimérica. Por "funciones sililadas" se entiende una función que tiene la siguiente fórmula (I):



- 5 en la cual:
- R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando hay varios radicales R^4 (o R^5), que estos sean idénticos o diferentes,
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

- 10 De acuerdo con una realización, la composición adhesiva de la invención es del tipo descrito en los documentos de patente con los números WO 2009/106699 o EP 2.336.208.

De acuerdo con una realización, la composición adhesiva comprende un poliuretano terminado en sililo que tiene la siguiente fórmula (Ia):



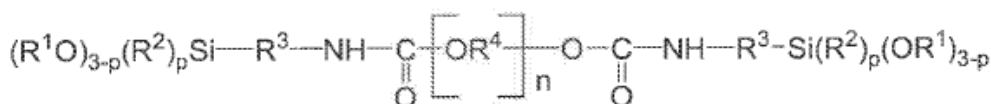
- 15 (Ia)

en la cual:

- R^1 representa un radical divalente hidrocarbonado, que comprende de 5 a 15 átomos de carbono, que puede ser aromático o alifático, lineal, ramificado o cíclico;
- 20 - R^2 representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono;
- R^3 representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 3 átomos de carbono;
- R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, con 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando hay varios radicales R^4 (o R^5), estos sean idénticos o diferentes;
- n es un número entero tal que el peso molar promedio en número del bloque de poliéter de la fórmula $-\left[\text{OR}^2\right]_n-$ esté comprendido entre 300 Da y 30 kDa;
- 25 - m es un número entero tal que el peso molar promedio en número del polímero de fórmula (Ia) esté comprendido entre 600 Da y 60 kDa;
- p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

- 30 Según otra realización, la composición adhesiva comprende un poliéter terminado en sililo que tiene la siguiente fórmula (Ib):

en la cual:



(Ib)

- 35 en el cual:
- R^1 representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
 - R^3 representa un radical divalente alquileo lineal que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

- R^4 y R^5 , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con la posibilidad de que, cuando hay varios radicales R^4 (o R^5), que estos sean idénticos o diferentes,

5 - n es un número entero tal que el peso molecular promedio en número del polímero de la fórmula (Ib) esté entre 20 kDa y 40 kDa,

- p es un número entero igual a 0, 1 o 2.

En cuanto a la resina adherente que se incluye en la composición de acuerdo con la invención, la expresión "resina adherente compatible" significa una resina adherente que, cuando se mezcla en proporciones de 50 %/50 % en peso con el polímero, provee una mezcla sustancialmente homogénea.

10 Las resinas se eligen ventajosamente entre las siguientes:

(i) resinas obtenidas por polimerización de hidrocarburos terpénicos y fenoles, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;

(ii) resinas obtenidas por un procedimiento que comprende la polimerización de [alfa]-metilestireno, donde dicho procedimiento también incluido posiblemente una reacción con fenoles;

15 (iii) colofonias naturales o modificadas, como por ejemplo la colofonia extraída de goma de pino, colofonia de madera extraída de raíces libres y sus derivados hidrogenados, dimerizados, polimerizados o esterificados por monoalcoholes o polioles como el glicerol;

20 (iv) resinas obtenidas por hidrogenación, polimerización o copolimerización (con un hidrocarburo aromático) de mezclas de hidrocarburos alifáticos insaturados, que tengan alrededor de 5, 9 o 10 átomos de carbono, derivadas de fracciones de petróleo;

(v) resinas terpénicas, generalmente resultantes de la polimerización de hidrocarburos terpénicos tales como, por ejemplo, monoterpreno (o pineno) en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts;

(vi) copolímeros a base de terpenos naturales, por ejemplo estireno/terpeno, alfa-metilestireno/terpeno y vinitolueno/terpeno; o si no

25 (vii) resinas acrílicas que tengan una viscosidad a 100 °C inferior a 100 Pa.s.

Tales resinas se comercializan en plaza y entre las de los tipos (i), (ii) y (iii) definidas anteriormente, se pueden citar los siguientes productos:

30 Resinas del tipo (i): DERTOPHENE® 1510 comercializado por DRT, que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 870 Da; DERTOPHENE® H150 comercializado por la misma empresa, con un peso molecular Mn igual a alrededor de 630 Da; SYLVAREZ® TP2040HME, comercializado por Arizona Chemical; SYLVAREZ® TP 95 comercializado por Arizona Chemical, que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 1200 Da;

35 Resinas del tipo (ii): NORSOLENE® W100, comercializado por Cray Valley, que se obtiene por polimerización de [alfa]-metilestireno sin la acción de fenoles, con un peso molecular promedio en número de 900 Da; SYLVAREZ® 510 que también está comercializado por Arizona Chemical, con un peso molecular Mn de alrededor de 1740 Da, cuyo proceso de producción comprende también la adición de fenoles;

Resinas del tipo (iii): SYLVALITE® RE 100 que es un éster de colofonia de pentaeritritol comercializado por Arizona Chemical y que tiene un peso molecular Mn de alrededor de 1700 Da.

De acuerdo con una realización preferida, se utiliza como resina una resina seleccionada de entre las del tipo (i) o (ii).

40 Según otra realización preferida, se utiliza como resina una resina del tipo (iii) y, preferiblemente, un éster de colofonia.

45 El catalizador de curado que se puede usar en la composición de acuerdo con la invención puede ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica para la condensación de silanol. Como ejemplos de tales catalizadores pueden mencionarse derivados orgánicos de titanio, tales como acetil-acetonato de titanio (comercializado con la marca TYZOR® AA75 de DuPont), de aluminio, tal como quelato de aluminio (comercializado con la marca K-KAT® 5218 de King Industries), de aminas, tales como 1,8-diazobiciclo [5.4.0] undec-7-eno o DBU.

De acuerdo con una realización preferida, la composición adhesiva curable comprende del 40 al 65 % del polímero que contiene sililo y del 35 a 60 % de una o más resinas adherentes.

De manera opcional, la composición adhesiva de acuerdo con la invención puede incluir también, en combinación

con el polímero que contiene sililo, polímeros termoplásticos usados frecuentemente en la preparación de HMPSA, tales como copolímeros de bloque de etileno-vinil acetato (EVA) o de estireno.

La composición adhesiva curable de acuerdo con la invención puede comprender también hasta 3 % de un derivado de alcoxisilano hidrolizable, como un desecante, y preferiblemente un derivado de trimetoxisilano. Dicho agente prolonga ventajosamente la vida útil de la composición de acuerdo con la invención durante el almacenamiento y el transporte, antes de su uso. El posible mencionar, por ejemplo, el [gamma]-metacrilohipropil-trimetoxisilano comercializado con la marca SILQUEST® A-174 de US Momentive Performance Materials Inc.

La composición adhesiva de acuerdo con la invención puede incluir también un plastificante tal como un ftalato o un benzoato, un aceite parafrínico y nafténico (tal como PRIMOL® 352 de Esso) o bien, una cera de un homopolímero de polietileno (tal como AC® 617 de Honeywell) o una cera de un copolímero de polietileno/acetato de vinilo, o también pigmentos, colorantes o cargas.

Finalmente, se incluye preferiblemente una cantidad de 0,1 a 2 % de uno o más estabilizadores (o antioxidantes) en la composición de acuerdo con la invención. Estos compuestos se introducen para proteger la composición de la degradación resultante de una reacción con oxígeno que es capaz de formarse por acción de calor o luz. Estos compuestos pueden incluir antioxidantes primarios que atrapan radicales libres y son, en particular fenoles sustituidos tales como IRGANOX® 1076 de Ciba. Los antioxidantes primarios se pueden usar solos o en combinación con otros antioxidantes secundarios o estabilizadores UV.

La composición adhesiva se acondiciona a una temperatura comprendida entre 20 y 160 °C. Esta etapa se lleva a cabo por cualquier método conocido, tal como mezclando y si es necesario calentando la composición adhesiva en un descargador con tambor.

A continuación, con la composición adhesiva acondicionada se recubre al menos una parte de un sustrato o un soporte no adherente.

El soporte no adherente puede ser la cinta transportadora del sistema de bobinado/desenrollado usado para hacer circular la composición adhesiva o cualquier soporte no adhesivo que se utiliza para soportar temporalmente la composición adhesiva sin adherirse a ella durante la producción del artículo autoadhesivo.

De acuerdo con la opción b2), el soporte no adhesivo se utiliza como soporte temporal para la composición/capa adhesiva antes de que el sustrato final se ponga en contacto con esta composición/capa adhesiva.

En caso de que el recubrimiento se realice sobre un soporte no adhesivo, se deposita al menos un sustrato sobre la composición adhesiva o capa adhesiva, antes o después de la etapa de curado.

En caso de que el recubrimiento se realice sobre el sustrato, el recubrimiento puede realizarse sobre al menos una parte del sustrato, preferiblemente sobre al menos 50 % del sustrato, más preferiblemente sobre al menos 75 % del sustrato, aún más preferiblemente sobre al menos el 95 % del sustrato.

En caso de que el sustrato se deposite sobre la composición adhesiva o capa adhesiva (etapa d), la composición adhesiva o capa adhesiva cubre al menos el 50 % del sustrato, preferiblemente al menos el 75 % del sustrato, aún más preferiblemente al menos 95 % del sustrato.

La etapa de recubrimiento se lleva a cabo usando dispositivos de recubrimiento conocidos, tales como por ejemplo una matriz rebordeada o una matriz tipo recubrimiento de cortina, o bien un rodillo. Según una realización de la invención, la cantidad de composición adhesiva con la que se recubre el sustrato o sobre el soporte no adherente está comprendido entre 10 y 1500 g/m², g/m², preferiblemente entre 50 y 1400 g/m², más preferiblemente entre 600 y 1300 g/m².

De acuerdo con una realización, el recubrimiento de la composición adhesiva se realiza sobre al menos una parte de un revestimiento desprendible. De acuerdo con esta realización, la capa adhesiva obtenida después del curado tiene suficiente resistencia mecánica sin ningún soporte dentro. De hecho, después de retirar el revestimiento desprendible y de la aplicación sobre una superficie para adherirse sobre ella, únicamente la capa adhesiva permanece sobre la superficie; la capa adhesiva tiene suficiente resistencia mecánica para asegurar su función adhesiva sin la presencia de un sustrato.

Según una realización, el sustrato está en una forma discreta como una rejilla o una malla o un material no tejido. En este caso, el sustrato puede ponerse en contacto con una composición adhesiva blanda o líquida con el fin de que esté rodeado por la capa adhesiva una vez curado. El uso de un sustrato en una forma discreta, como una rejilla o una malla o un material no tejido, permite fabricar un artículo autoadhesivo que se puede cortar fácilmente sin ningún equipo particular.

El peso del recubrimiento debe adaptarse a la aplicación deseada del artículo. La producción de bajo peso de recubrimiento se puede hacer muy rápidamente, con una alta tasa de producción, ya que requiere un tiempo de curado corto. Por el contrario, si la superficie a unir es despareja o irregular, conviene una película adhesiva con alto

peso de recubrimiento; las juntas planas también pueden ser compensadas por películas adhesivas de alto peso de recubrimiento.

La invención se destaca en particular porque permite la adhesión a superficies desparejas o irregulares. La posibilidad de recubrir el sustrato o el soporte no adhesivo con un alto peso de adhesivo permite la adhesión a superficies que son irregulares, como una superficie de espuma de celdas cerradas o abiertas, a una malla o a una superficie de una rejilla, como superficies estructuradas hechas de fibras, como las de las láminas textiles, superficies hechas de fibras no estructuradas o aleatorias, superficies como bandas no tejidas, así como también, metales con soldaduras fuertes, superficies en relieve y superficies curvadas, ya sean de plástico o de metal o de materiales compuestos, así como superficies de metal semimate y opaco o superficies barnizadas o impresas. Esta descripción no es limitativa y también se refiere al estado del material o de la superficie del sustrato propiamente dicho. Bajo la presión aplicada sobre el artículo, la capa adhesiva compensará el volumen de los agujeros o de las irregularidades presentes en la superficie.

Con preferencia, el recubrimiento se hace de manera uniforme sobre el sustrato o el soporte no adhesivo, aunque el recubrimiento también puede adaptarse a la forma deseada del artículo final.

De acuerdo con una realización, el recubrimiento de la composición adhesiva se realiza sobre al menos una parte de ambos lados del sustrato. Si se recubren ambos lados del sustrato, la composición adhesiva puede ser igual o diferente en ambos lados, y el peso del recubrimiento puede ser igual o diferente en ambos lados.

Según otra realización de la invención, el artículo autoadhesivo comprende una capa adhesiva sobre al menos una parte de uno o ambos lados del sustrato; dicha capa o dichas capas adhesivas están cubiertas opcionalmente con un revestimiento desprendible. Con preferencia, el revestimiento desprendible está hecho de una película o un papel siliconado, por ejemplo dicha capa se basa en un material de polidimetilsiloxano entrecruzado. Por lo general, este revestimiento desprendible tiene un espesor de aproximadamente un micrómetro. Según una realización, el artículo autoadhesivo comprende dos revestimientos desprendibles que rodean la composición adhesiva. En este caso, ambos revestimientos desprendibles pueden estar hechos de materiales similares o diferentes y/o pueden tener el mismo espesor o espesores diferentes.

De acuerdo con una realización, un sustrato se coloca sobre un sistema de bobinado/desenrollado. Preferiblemente, el sistema de bobinado/desenrollado utilizado comprende varios puntos de pinzamiento que están correlacionados entre sí para asegurar, durante las tareas de bobinado/desenrollado, el paralelismo correcto de las películas, el emparejamiento de bordes y la tensión y el aspecto perfectos del rollo de rebobinado, sin efecto túnel, ni telescopiaje, ni formación de arrugas, ni ningún otro defecto no deseado.

Preferiblemente, el recubrimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C.

A continuación, la composición adhesiva recubierta se somete a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C, preferiblemente entre 30 y 180 °C, más preferiblemente entre 40 y 160 °C y a una atmósfera húmeda en la cual entre el 5 y el 100 % de las moléculas, preferiblemente entre el 10 y 90 % de las moléculas, más preferiblemente entre el 15 y el 70 % de las moléculas son moléculas de agua. De este modo se realiza el curado de la composición adhesiva. De acuerdo con la naturaleza de la composición adhesiva, se adapta el tiempo de curado.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de la invención comprende, además, una etapa e) en la que la composición adhesiva solo se somete a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C, preferiblemente entre 30 y 180 °C, más preferiblemente entre 40 y 160 °C. La temperatura en la etapa e) puede ser igual o diferente de la temperatura en la etapa c).

En caso de que el recubrimiento b) se realice sobre al menos una parte del sustrato, la etapa opcional e) se lleva a cabo después de la etapa c).

En caso de que el recubrimiento b) se realice sobre un soporte no adhesivo, la etapa opcional adicional e) también se ejecuta después de la etapa c), pero esta etapa puede llevarse a cabo antes o después de la etapa d) de depositar un sustrato sobre la capa adhesiva.

El nivel de humedad se expresa como el porcentaje de agua en volumen, que corresponde al número de moléculas de agua dividido por el número total de moléculas en una unidad de volumen. Debido a la naturaleza lineal de esta escala, el nivel de humedad es fácil de visualizar y regular usando controladores del punto de ajuste normal P.I.D. (proporcional integral derivativo). El porcentaje en peso se puede calcular con aire normal considerando multiplicar el porcentaje de moléculas de agua sobre la base del número total de moléculas por un factor de 0,622. W, Wagner y colaboradores describen la información académica y general sobre el nivel de humedad en diversos ambientes, en *"International Steam Tables — Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97"*.

El aparato utilizado para realizar el curado puede ser cualquier horno convencional, diseñado inicialmente para secar recubrimientos mediante la eliminación de toda cantidad de disolvente, modificado para poder calentar el recubrimiento y el sustrato recubierto o soporte no adherente y permitir las condiciones de temperatura y humedad

necesarias para curar la composición de recubrimiento de la invención.

El aparato es un medio que permite poner en contacto durante un cierto tiempo un flujo de aire caliente que contiene humedad con el material recubierto, de modo que el material pueda calentarse y recibir la humedad lo más eficientemente posible para alcanzar el estado de curado deseado y por ende, las características de rendimiento. El aparato puede estar abierto o cerrado.

Según una realización de la invención, la etapa de curado se realiza en un aparato ventilado. Preferiblemente, el aparato ventilado tiene un circuito de ventilación externo. Con preferencia, el circuito de ventilación externo comprende un intercambiador de calor.

Es preferible que el nivel de humedad se regule mediante la introducción de vapor en el circuito de ventilación externo. Según una realización, el vapor es vapor seco.

Según una realización, el aparato es un túnel controlado por temperatura y humedad. Preferiblemente, este tipo de aparato se utiliza para fabricar adhesivos de bajo peso de recubrimiento.

Según una realización de la invención, el aparato es un horno con convección forzada. Preferiblemente, el calentamiento se realiza en un circuito externo con un intercambiador de calor. Con preferencia, la humedad se introduce en el volumen del horno que es atravesado por la composición adhesiva, gracias al vapor seco inyectado en el circuito de aireación externo del horno. Es preferible controlar el caudal de aire, con el fin de mantener un flujo laminar y una renovación suficiente de aire en el horno.

El horno tiene como objetivo promover la transferencia o difusión de las moléculas de agua hacia el material recubierto, de manera que el curado puede iniciarse lo más rápidamente posible.

De acuerdo con una realización, la inyección de vapor se regula mediante regulación P.I.D. (proporcional integral derivativa). Por ejemplo, para una atmósfera húmeda en la que el 60 % de las moléculas son moléculas de agua, la inyección continúa siempre y cuando el nivel de humedad medido sea inferior a este valor y se detiene cuando el contenido de humedad medido es superior al 60 % de las moléculas de agua.

El horno utilizado para realizar el proceso puede ser cualquier horno conocido que pueda regular la temperatura y el contenido de humedad. Esos tipos de hornos ya se utilizan en algunas industrias, como las industrias de alimentos o para los procesos de esterilización.

En una realización de la invención, el horno puede estar constituido por una primera sección, en la que la se controlan temperatura y el contenido de humedad, y una segunda sección, en la que solo se controla la temperatura.

En el documento de patente de los EE. UU. con el número US 5.694.835 se describen hornos con control de humedad. En tales hornos, de utilidad en la industria alimentaria, la temperatura supera los 100 °C.

En una realización de la invención, el horno comprende una guía del tipo Caroll.

Preferiblemente, en cada una de las secciones en las que se inyecta vapor, se colocan captadores que controlan la humedad cerca de la superficie recubierta del sustrato o del soporte no adherente. Por ejemplo, un "analizador de humedad MAC125" de la empresa Machine Applications Company Instruments está integrado en el sistema de regulación P.I.D. para controlar y monitorizar el nivel de humedad en cada sección.

El proceso de la invención se puede implementar en un proceso discontinuo o en un proceso continuo.

Según una realización, el sustrato utilizado en el procedimiento es una cinta.

De acuerdo con una realización de la invención, el artículo autoadhesivo está destinado a fabricar etiquetas, calcomanías o artículos para rotulación. En este caso, el artículo autoadhesivo obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención requiere modificaciones por una o más técnicas de conversión tales como corte, troquelado o separación por matriz.

La figura 5 ilustra una realización del procedimiento de acuerdo con la invención. La composición adhesiva 8 se acondiciona a una temperatura predeterminada en un descargador de tambor 9. A continuación, la composición adhesiva se aplica sobre una cinta de PET depositada sobre una cinta transportadora 10 y que se desplaza con ella. El sustrato recubierto se introduce entonces en un horno 11, en el que dicho sustrato recubierto se somete a condiciones específicas de temperatura y humedad. A la salida del horno, se deposita un revestimiento desprendible 12 sobre la capa adhesiva, con el fin de obtener un artículo autoadhesivo 13, el cual, además, se puede bobinar.

Los artículos autoadhesivos obtenidos al final del procedimiento de acuerdo con la invención pueden tener muchas formas diferentes.

De acuerdo con una realización, la capa adhesiva 14 se aplica a modo de recubrimiento sobre un sustrato 15 (Figura 6).

De acuerdo con otra realización, se puede depositar un revestimiento desprendible 12 sobre la capa adhesiva 14, estando dicha capa adhesiva 14 recubierta sobre un sustrato 15 (figura 7).

De acuerdo con una realización, un lado 17 del sustrato se pega a la capa adhesiva 14, y el otro lado 18 del sustrato es una capa no adherente, por ejemplo una capa hecha en un material siliconado. En este caso, con la capa adhesiva 14 se recubre el lado adherente 17 del sustrato (figura 8a). De acuerdo con esta realización, el artículo autoadhesivo puede bobinarse en un rollo (figura 8b).

De acuerdo con otra realización, la capa adhesiva 14 puede estar rodeada por dos revestimientos desprendibles 12 (figura 9).

De acuerdo con el procedimiento de la invención, el artículo autoadhesivo obtenido a la salida de la línea de producción está lo suficientemente entrecruzado como para permitir su corte y su bobinado, sin que haya desbordes del recubrimiento adhesivo.

Gracias al procedimiento de la invención, se obtiene un artículo autoadhesivo que tiene un peso de recubrimiento adhesivo muy alto después de un proceso de recubrimiento de una sola pasada.

La invención se refiere además a un artículo autoadhesivo capaz de ser obtenido por el procedimiento de la invención, que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva, en el que el peso de recubrimiento de dicha capa adhesiva está comprendido entre 600 y 1500 g/m², preferiblemente, entre 800 y 1300 g/m².

Según una realización, el sustrato del artículo autoadhesivo es una cinta.

Según una realización, la capa adhesiva se cubre adicionalmente con un revestimiento desprendible.

Según una realización, un lado de la cinta se pega a la capa adhesiva recubierta sobre dicho lado, mientras que el otro lado de la cinta (lado posterior) se trata de manera que no sea adherente para que no se pegue a la capa adhesiva. En este caso, el artículo autoadhesivo puede bobinarse fácilmente, sin ninguna transferencia entre la capa adhesiva y el lado posterior de la cinta.

La invención se refiere también a un procedimiento para unir el artículo autoadhesivo de la invención sobre una superficie que comprende las siguientes etapas:

- a) retirar el revestimiento desprendible cuando dicho revestimiento desprendible está presente;
- b) aplicar el artículo sobre la superficie y
- c) aplicar una presión sobre el artículo.

La superficie presente en el proceso de unión de acuerdo con la invención puede ser cualquier superficie regular o irregular, que tenga opcionalmente algunos agujeros o zonas desparejas. La superficie puede basarse en cualquier tipo de materiales, tales como plástico, papel, metal, hormigón, madera, yeso o cerámica, en una forma de malla o una superficie de rejilla, o superficies estructuradas hechas de fibras, como láminas textiles, o superficies hechas de fibra no estructuradas/aleatorias, como las telas no tejidas, los metales con soldaduras fuertes, superficies en relieve y superficies curvadas, ya sean de plástico o de metal o de materiales compuestos, o de metal semimate y opaco o de superficies barnizadas o impresas.

Esta descripción no es limitativa y también se refiere al estado material o de superficie del propio sustrato.

Además, el sustrato puede ser pretratado por cualquier técnica, como plasma, tratamientos de corona o abrasión, o recubierto previo, para modificar las tensiones superficiales o en general, para ayudar con cualquiera de las características que se le van a dar al ensamble terminado. El mismo tipo de tratamiento se puede considerar para superficies que están destinadas a ser unidas por la superficie adhesiva una vez que ha curado.

De acuerdo con una realización, la adhesión del artículo autoadhesivo a la superficie se caracteriza por una resistencia al esfuerzo cortante a temperatura ambiente, con un peso de 1 kg, superior a 10 minutos, preferiblemente, superior a 1 día, más preferiblemente, superior a 10 días.

El artículo autoadhesivo de la invención tiene unas prestaciones muy buenas, obteniéndose dichas prestaciones justo a la salida de la línea de producción. Las prestaciones del soporte autoadhesivo pueden evaluarse por su resistencia al desprendimiento, su adherencia al bucle y su resistencia al esfuerzo cortante. Para aplicaciones industriales, es esencial obtener un producto a la salida de una línea de producción que pueda ser manipulado de forma fácil e inmediata, por ejemplo, dentro de una hora después de su producción.

Ejemplos

- 1) Preparación de las composiciones

Las composiciones que aparecen en la tabla siguiente se preparan introduciendo en primer lugar la resina adherente (SYLVAREZ® TP2040HME) en un reactor de vidrio, al vacío, y calentando a una temperatura de aproximadamente 160 °C. Después, una vez que la resina se ha fundido por completo, se añade el polímero que contiene silano (DESMOSEAL® S XP 2636 o GENIOSIL® STP-E30).

- 5 La mezcla se agita a vacío durante 15 minutos, después se enfría a 70 °C. A continuación se introduce el catalizador (K-KAT® 5218 o TIB-KAT® 223). La mezcla se mantiene AL vacío y se sigue agitando durante otros 10 minutos.

Las composiciones correspondientes a los ejemplos 1 a 13 se describen en la tabla 1.

Tabla 1: composiciones adhesivas

	DESMOSEAL® S XP 2636	STPE-30 (% en peso)	Irganox 1010 (% en peso)	Irganox 245 (% en peso)	Kkat 5218 (% en peso)	Tib Kat 223 (% en peso)	Sylvarez® TP 2040 HME (% en peso)
1	51		0,8	0,2	2		46
2	51		0,8	0,2	2		46
3	51		0,8	0,2	2		46
4	51		0,8	0,2	2		46
5	51		0,8	0,2	2		46
6	51		0,8	0,2	2		46
7	51		0,8	0,2	2		46
8	51		0,8	0,2	3		46
9	51		0,8	0,2	3		46
10		52	0,8	0,2		0,7	46,3
11		52	0,8	0,2		0,7	46,3
12		52	0,8	0,2		1,2	45,8
13		52	0,8	0,2		1,2	45,8

- 10 2) Preparación de la capa de sostén de PET recubierta con la composición, con un peso de recubrimiento comprendido entre 50 y 700 g/m².

La composición obtenida en 1) se precalienta a una temperatura próxima a los 100 °C en un descargador con tambor y después se purga a través de una manguera de presión de calentamiento que comprende una boquilla, también calentada a 100 °C aproximadamente. La manguera de calefacción está conectada a la boquilla/aplicador; la boquilla entra en contacto con la superficie del sustrato. A continuación, la composición adhesiva se purga a través de la boca de la boquilla y se aplica un flujo regular, sin material heterogéneo como partículas gelificadas o sólidas.

- 15

Como sustrato, se utiliza una lámina rectangular de tereftalato de polietileno (PET), que tiene un espesor de 50 µm y dimensiones de 20 cm por 40 cm que se pone en una máquina impulsora. Alternativamente, un rollo de una película de PET puede ponerse en una máquina de bobinado/desenrollado.

- 20

A menos de 2 metros de la posición de la boquilla en la máquina, se coloca la primera sección del aparato, para realizar el curado de la composición.

Los aparatos utilizados en los ejemplos son los mencionados a continuación:

- Un horno ventilado estándar (ejemplos comparativos 1, 2, 5 y 6) o

- 25 - Un túnel con control de temperatura y humedad, conectado con un generador de vapor y equipado con medios de escape (ejemplos 3 y 4) o

- Un horno ventilado que contiene humedad con aire circulante reciclado (ejemplos 7 a 13).

Las condiciones del ensayo se describen en la tabla 2.

- 30 Tabla 2: condiciones de la prueba

	Peso del recubrimiento (g/m ²)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (segundos)	Nivel de humedad (% de moléculas de agua)
1	50	120	30	2
2	50	120	20	2

	Peso del recubrimiento (g/m ²)	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (segundos)	Nivel de humedad (% de moléculas de agua)
3	50	120	20	60
4	50	140	20	60
5	250	120	300	2
6	250	140	300	2
7	250	120	300	23
8	200	120	300	16
9	300	120	300	23
10	300	120	200	23
11	300	140	100	68
12	700	120	300	23
13	700	140	200	68

Las capas adhesivas así obtenidas se someten a las pruebas descritas a continuación.

Prueba de desprendimiento a 180°, en una placa de acero inoxidable, de 20 minutos:

- 5 La fuerza adhesiva se evalúa mediante el ensayo de desprendimiento 180 °, en una placa de acero inoxidable como se describe en el método n.º 1 de FINAT [*Fédération Internationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants*], publicado en el Manual Técnico FINAT, 6.ª EDICIÓN, 2001. FINAT es la federación internacional de fabricantes y convertidores de etiquetas autoadhesivas. El principio de esta prueba es el siguiente.

- 10 Se corta una muestra de prueba en forma de una tira rectangular (25 mm x 175 mm) del soporte de PET recubierto con la composición curada obtenida previamente. Esta muestra de prueba, después de su preparación, se almacena durante 24 horas a una temperatura de 23 °C y en una atmósfera de humedad al 50 %. A continuación, se fija sobre dos tercios de su longitud a un sustrato constituido por una placa de acero inoxidable. El ensamble obtenido se deja durante 20 minutos a temperatura ambiente. Después, se coloca en una máquina de ensayo de tracción capaz, partiendo del extremo de la tira rectangular que queda libre, de desprender o despegar la tira a un ángulo de 180° y con una velocidad de separación de 300 mm por minuto. La máquina mide la fuerza requerida para despegar la tira en estas condiciones.

15 Los resultados correspondientes se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3. Los ejemplos 2, 5 y 6 muestran un fallo cohesivo (CF, *cohesive failure*), lo que implica que hay una ruptura dentro de la composición adhesiva. Por el contrario, los ejemplos 1, 3, 4 y 7 a 13 muestran un panel limpio (CP, *clean panel*), lo cual significa que el entrecruzamiento es suficientemente alto para evitar la rotura en la unión adhesiva.

- 20 Prueba de desprendimiento a 180°, en una placa de acero inoxidable, de 24 horas:

Se realiza el mismo ensayo que antes sobre los adhesivos de los ejemplos 1, 3, 4 y 7 a 13, pero el ensayo se lleva a cabo 2 días después de su preparación y el ensamble se deja durante 24 horas a temperatura ambiente.

Los resultados correspondientes se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3, en la que también se menciona el perfil de fallo.

- 25 Prueba de adherencia (también conocida como prueba en bucle):

La adherencia se evalúa mediante la prueba de adherencia en bucle descrita en el método FINAT n.º 9, cuyo principio es el siguiente.

- 30 Se corta una muestra de prueba en forma de una tira rectangular (25 mm x 175 mm) del portador de PET recubierto con la composición curada obtenida previamente. Esta muestra de prueba, después de su preparación, se almacena durante 24 horas a una temperatura de 23 °C y en una atmósfera de humedad al 50 %. Los 2 extremos de esta tira se unen para formar un bucle o lazo, cuya capa adhesiva está orientada hacia fuera. Los 2 extremos unidos se colocan en la mordaza móvil de una máquina de ensayo de tracción, capaz de imponer una velocidad de desplazamiento de 300 mm/minuto por un eje vertical con la posibilidad de moverse hacia adelante y hacia atrás. La parte inferior del bucle colocado en posición vertical se pone primero en contacto con una placa de vidrio horizontal que mide 25 mm por 30 mm, sobre un área cuadrada que mide alrededor de 25 mm por lado. Una vez que se ha producido este contacto, se invierte la dirección de desplazamiento de la mordaza. La adherencia es el valor máximo de la fuerza necesaria para que el lazo se desprenda completamente de la placa.

- 40 Los resultados correspondientes se expresan en N/cm y se indican en la tabla 3. El perfil de fallos también se indica en la tabla 3. De hecho, cuando se realiza la prueba con un artículo obtenido mediante el procedimiento de los ejemplos 2, 5 y 6, hay residuos que persisten sobre la placa; estos tipos de adhesivos no son útiles debido a los residuos del adhesivo transferidos desde el artículo a los dedos o a las superficies circundantes, por ejemplo durante el almacenamiento y el transporte. Por el contrario, para los ejemplos 1, 3, 4 y 7-10, no hay residuos (CP) sobre la

placa de vidrio al final del ensayo.

Tiempo de resistencia de la unión adhesiva al esfuerzo cortante estático, a 23 °C:

Se evalúa la estabilidad de la fuerza adhesiva del portador de PET recubierto con la composición curada no más tarde de una hora después de su obtención, mediante un ensayo que determina el tiempo de resistencia de la unión adhesiva a un esfuerzo cortante a 23 °C.

Para este ensayo se hace referencia al método n.º 8 de FINAT. El principio es el siguiente.

Se corta una muestra de prueba en forma de una tira rectangular (25 mm x 75 mm) de la capa de sostén de PET recubierta con la composición curada preparada previamente, como máximo una hora después de su preparación. Una porción cuadrada de 25 mm por lado, situada en el extremo de la tira adhesiva se fija a una placa de vidrio. La placa de ensayo así obtenida se mantiene en una posición vertical y la tira libre se conecta a un peso de 1 kg. Bajo el efecto de este peso, la unión adhesiva que garantiza la fijación de la tira a la placa, se somete a un esfuerzo cortante. Para controlar mejor esta tensión, la placa de ensayo se coloca de hecho de modo tal que forme un ángulo de 2° con respecto al plano vertical.

Se observa el tiempo necesario para que la tira se desprenda de la placa después de la rotura de la unión adhesiva bajo el efecto de esta tensión. Este tiempo se indica en la tabla.

Los resultados correspondientes se muestran en la tabla 3. Los artículos autoadhesivos de los ejemplos 1, 3, 4 y 7 a 13 tienen una buena resistencia al esfuerzo cortante, incluso cuando el ensayo se realiza solo una hora después de la preparación del artículo; de hecho, la resistencia al esfuerzo cortante es superior a 10 días. Por el contrario, en el procedimiento de los ejemplos comparativos 2, 5 y 6, los artículos obtenidos tienen una resistencia al esfuerzo cortante inferior a 1 minuto. Este ensayo demuestra que en un aparato no hidratado, la capa adhesiva obtenida después de la etapa de curado no está suficientemente entrecruzada.

Tiempo de resistencia de la unión adhesiva al esfuerzo cortante estático, a 90 °C:

Se lleva a cabo el mismo ensayo que antes sobre los adhesivos, pero se lo realiza 1 día después de la preparación de dichos adhesivos, y la placa de ensayo sometida a un peso de 1 kg se mantiene a una temperatura de 90 °C.

Los resultados se muestran en la tabla 3 y confirman el buen entrecruzamiento de la capa adhesiva en un aparato que contiene humedad (ejemplos 3, 4, 7 a 13).

Tabla 3: resultados de la prueba

	Desprendimiento a 180°, 20 min (N/cm - perfil de fallos)	Desprendimiento a 180°, 24 h (N/cm - perfil de fallos)	Adherencia en bucle (N/cm - perfil de fallos)	Resistencia al esfuerzo cortante 23 °C	Resistencia al esfuerzo cortante 90 °C
1	12,0 - CP	12,7 - CP	15,9 - CP	> 10 días	> 24 h
2	21,9 - CF	-	34,1 - residuos	< 1 minuto	-
3	11,5 - CP	13,0 - CP	14,5 - CP	> 10 días	> 24 h
4	13,5 - CP	12,1 - CP	15,3 - CP	> 10 días	> 24 h
5	34,8 - CF	-	49,0 - residuos	< 1 minuto	-
6	37,6 - CF	-	41,5 - residuos	< 1 minuto	-
7	25,6 - CP	26,4 - CP	33,1 - CP	> 10 días	> 24 h
8	23,2 - CP	22,7 - CP	31,0 - CP	> 10 días	> 24 h
9	28,5 - CP	27,9 - CP	41,1 - CP	> 10 días	> 24 h
10	29,8 - CP	27,8 - CP	38,8 - CP	> 10 días	> 24 h
11	29,6 - CP	28,9 - CP	41,8 - CP	> 10 días	> 24 h
12	35,9 - CP	37,0 - CP	43,3 - CP	> 10 días	> 24 h
13	36,7 - CP	39,2 - CP	44,1 - CP	> 10 días	> 24 h

CP = Panel Limpio; CF = fallo cohesivo. Los valores de desviación estándar se ubican, por lo general, en el intervalo de 1 a 3 N/cm, tanto para los resultados del desprendimiento como para los del bucle.

El ejemplo comparativo 1 muestra que cuando el curado se realiza a la humedad atmosférica, tanto como 2 % de moléculas son moléculas de agua y el tiempo de resistencia necesario es más largo —aquí 30 segundos— que cuando el curado tiene lugar en una atmósfera húmeda, en la que el 60 % de las moléculas son moléculas de agua, como en los ejemplos 3 y 4, donde el tiempo de residencia es de solo 20 segundos.

El ejemplo comparativo 6 muestra que una temperatura más alta, tal como de 140 °C, no permite obtener un artículo suficientemente curado; de hecho, el ejemplo comparativo 6 tiene un tiempo de resistencia al esfuerzo cortante a 23 °C inferior a 1 minuto, y la prueba de desprendimiento a 180 °C conduce a un fallo cohesivo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un artículo autoadhesivo, que comprende al menos un sustrato y una capa adhesiva, donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5 a) acondicionar una composición adhesiva, que comprende al menos un polímero que contiene sililo, una resina adherente y un catalizador, a una temperatura variable entre 20 y 160 °C;
- b) recubrir con la composición adhesiva lo siguiente:
b1) al menos una parte del sustrato o
b2) un soporte no adhesivo;
- 10 c) someter el artículo obtenido en la etapa b) a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C y a un nivel de humedad caracterizado por una atmósfera en la que entre el 10 y el 100 % de las moléculas son moléculas de agua; y
si se elige b2), entonces,
- 15 d) depositar el sustrato sobre la composición adhesiva antes de la etapa c) o sobre la capa adhesiva después de la etapa c).
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además, una etapa e) de someter el artículo obtenido después de la etapa c) a una temperatura comprendida entre 20 y 200 °C, preferiblemente, entre 30 y 180 °C, más preferiblemente, entre 40 y 160 °C .
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el recubrimiento en la etapa b1) se realiza sobre al menos 50 % del sustrato, preferiblemente al menos 75 % del sustrato, más preferiblemente al menos 95 % del sustrato.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el recubrimiento del sustrato se realiza sobre al menos una parte de ambos lados del sustrato.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sustrato es una rejilla o malla o un sustrato no tejido.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa b1) o b2) la cantidad de composición adhesiva con la que se recubre el sustrato o soporte no adhesivo está comprendida entre 10 y 1500 g/m², preferiblemente, entre 50 y 1400 g/m², más preferiblemente entre 600 y 1300 g/m².
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa c) el nivel de humedad se caracteriza por una atmósfera en la que entre el 10 y el 90 % de las moléculas son moléculas de agua, preferiblemente entre el 15 y el 70 % de las moléculas son moléculas de agua y la temperatura está comprendida entre 30 y 180 °C, preferiblemente entre 40 y 160 °C.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa c) se realiza en un aparato equipado con un circuito de ventilación externo que comprende un intercambiador de calor.
9. Un procedimiento según la reivindicación precedente, en el que se inyecta vapor de agua en el circuito de ventilación externo.
10. Un producto autoadhesivo susceptible de obtenerse por el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende por lo menos un sustrato y una capa adhesiva, en el que el peso de recubrimiento de dicha capa adhesiva está comprendido entre 600 y 1500 g/m² .
11. Un artículo autoadhesivo según la reivindicación precedente, en el que el peso de recubrimiento de la capa adhesiva está comprendido entre 800 y 1300 g/m².
12. Un artículo autoadhesivo según la reivindicación 10 u 11, en el que la capa adhesiva está cubierta, además, con un revestimiento desprendible.
13. Un artículo autoadhesivo según la reivindicación 10 u 11, en el que el lado posterior del sustrato es una capa no adherente.
14. Un procedimiento para la unión de un artículo autoadhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, sobre una superficie que comprende las siguientes etapas:

- a) retirar la capa protectora no adherente, cuando dicha capa está presente;
- b) aplicar el artículo sobre la superficie y
- c) aplicar una presión sobre el artículo.

5 15. Un procedimiento según la reivindicación precedente, en el que la adhesión del artículo autoadhesivo a la superficie se caracteriza por una resistencia al esfuerzo cortante, a temperatura ambiente, con un peso de 1 kg, superior a 10 minutos, preferiblemente superior a 1 día, más preferiblemente, superior a 10 días.

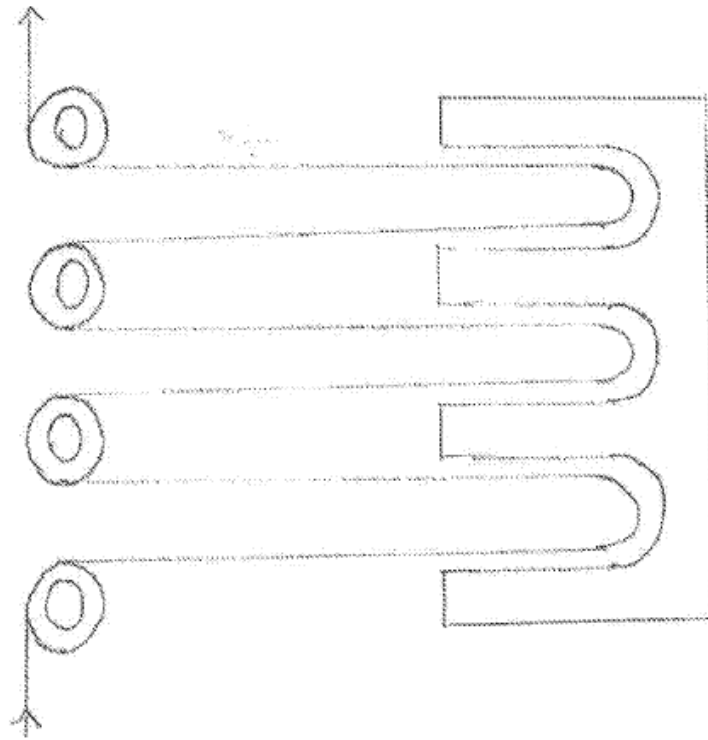


FIGURA 1

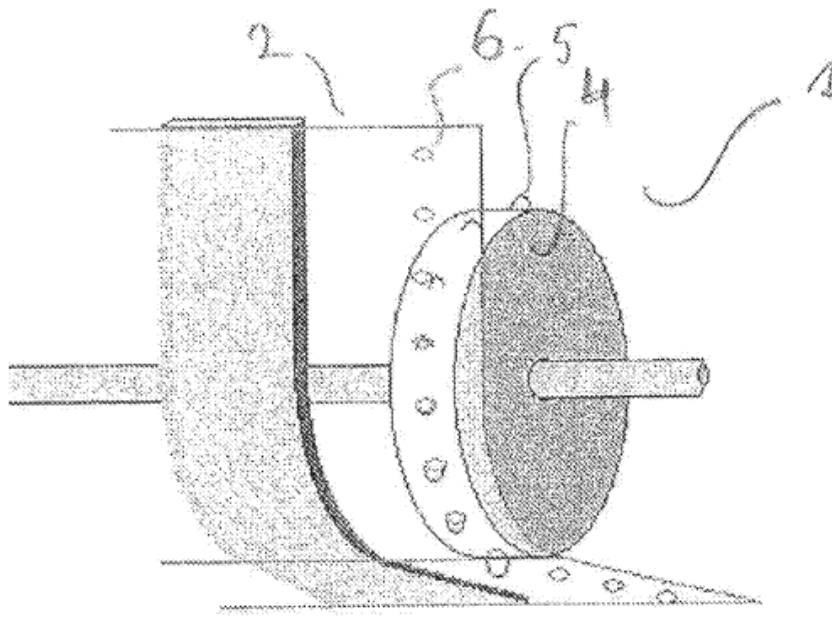


FIGURA 2

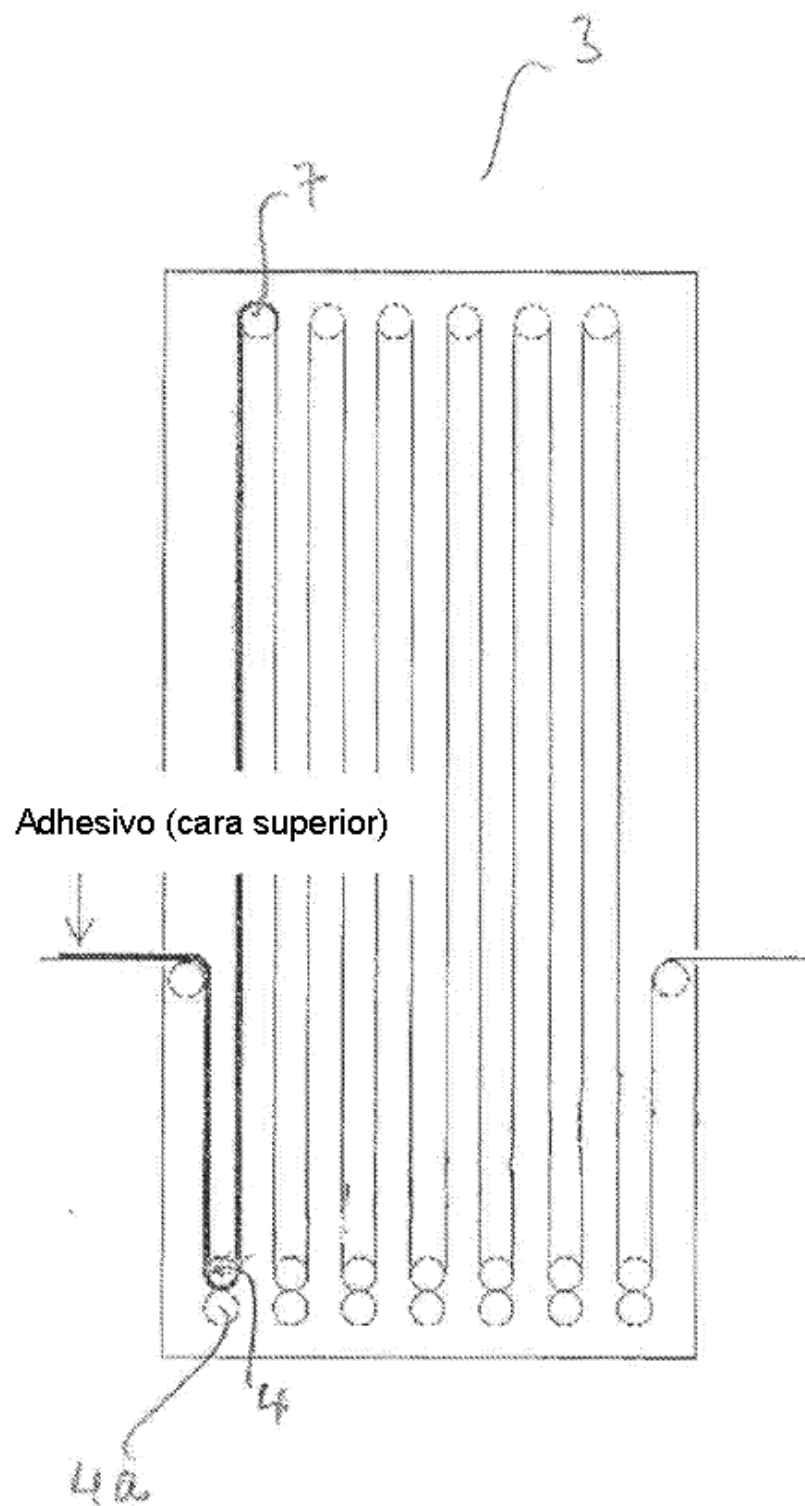


FIGURA 3

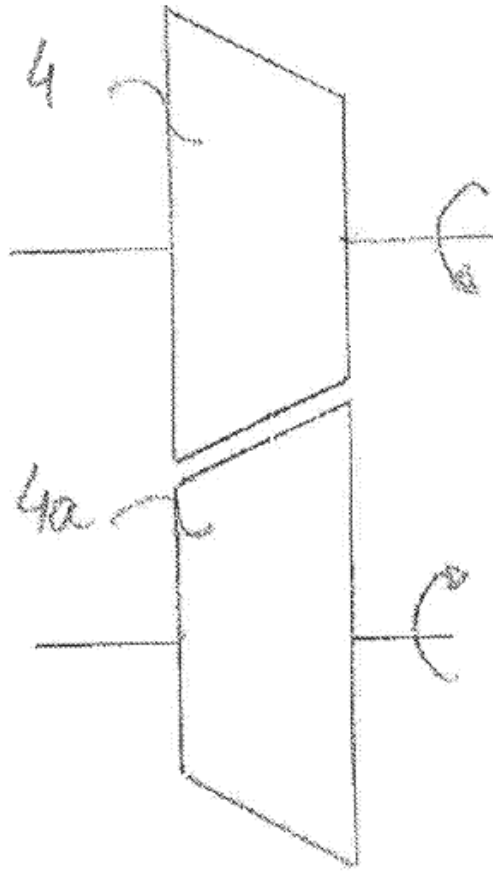
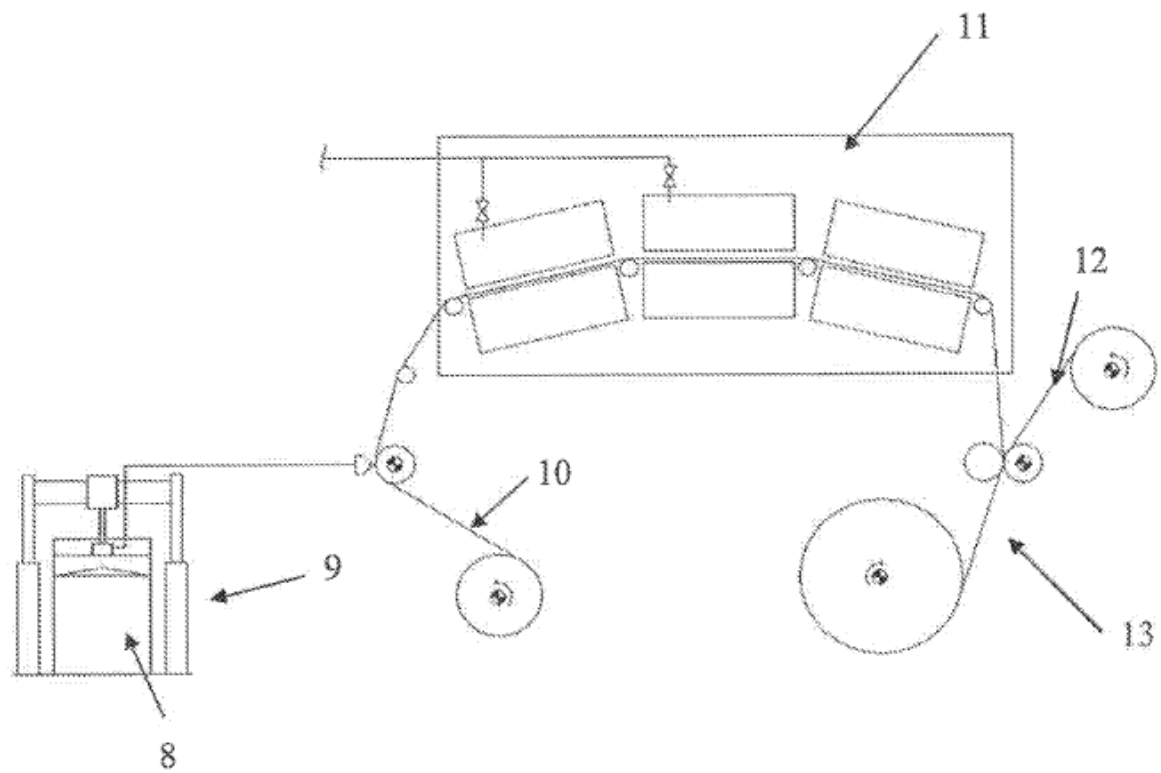


FIGURA 4

FIGURA 5



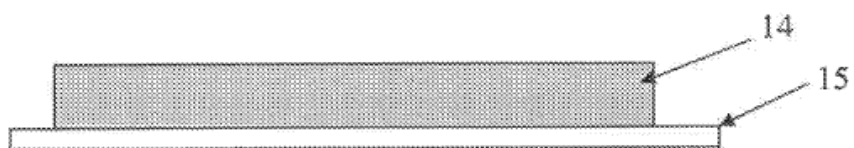


FIGURA 6

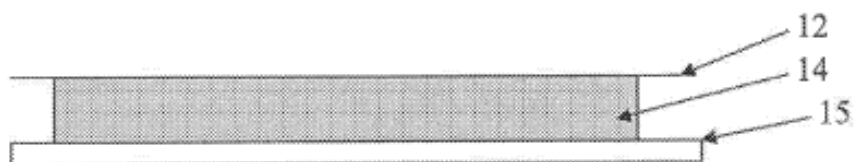


FIGURA 7

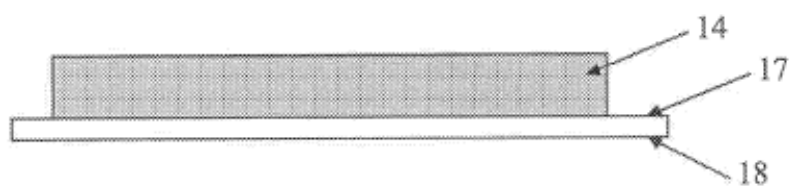


FIGURA 8

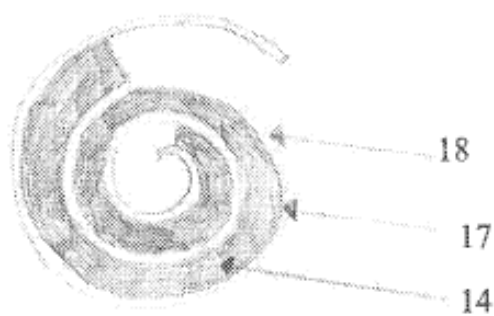


FIGURA 9



FIGURA 10