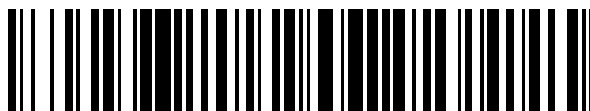


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 805**

51 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 7/02 (2006.01)

C08L 35/06 (2006.01)

C08L 57/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/EP2012/071198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060806**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12780478 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2771422**

54 Título: **Masa adhesiva sensible a la presión con elevada estabilidad frente a la temperatura y uso de la misma para una cinta adhesiva**

30 Prioridad:
27.10.2011 DE 102011085354

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2017

73 Titular/es:
**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:
KRAWINKEL, THORSTEN

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 644 805 T3

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

DESCRIPCIÓN

Masa adhesiva sensible a la presión con elevada estabilidad frente a la temperatura y uso de la misma para una cinta adhesiva

5 La invención se refiere a una masa adhesiva sensible a la presión a base de copolímeros de bloques de estireno, que se caracteriza por una elevada estabilidad frente a la temperatura y una elevada cohesión con al mismo tiempo fuerza adhesiva alta, así como a su uso.

10 Como masas adhesivas sensibles a la presión se designan masas adhesivas que permiten ya con apriete relativamente débil una unión permanente con la base adhesiva y pueden desprenderse de nuevo tras su uso esencialmente sin residuos de la base adhesiva. Las masas adhesivas sensibles a la presión actúan a temperatura ambiente de manera permanentemente pegajosa, por tanto presentan una viscosidad suficientemente baja y una alta pegajosidad, de modo que éstas humedecen la superficie de la respectiva base adhesiva ya con bajo apriete. La capacidad de adhesión de las masas adhesivas y la capacidad de nuevo desprendimiento se basa en sus propiedades adhesivas y en sus propiedades cohesivas. Como base para masas adhesivas sensibles a la presión se tienen en cuenta distintos compuestos.

20 Las cintas adhesivas que están dotadas de masas adhesivas sensibles a la presión, las denominadas cintas adhesivas sensibles a la presión, se usan actualmente en el sector industrial y privado de manera múltiple.

25 Habitualmente están constituidas las cintas adhesivas sensibles a la presión por una lámina de soporte, que está dotada en uno o los dos lados de una masa adhesiva sensible a la presión. Existen también cintas adhesivas sensibles a la presión que están constituidas exclusivamente por una capa de masa adhesiva sensible a la presión y ninguna lámina de soporte, las denominadas cintas de transferencia. La composición de las cintas adhesivas sensibles a la presión puede ser muy distinta y depende de los respectivos requerimientos de las distintas aplicaciones. Los soportes están constituidos habitualmente por láminas de plástico como por ejemplo polipropileno, polietileno, poliéster o también por papel, tejido o material no tejido.

30 Las masas autoadhesivas o bien masas adhesivas sensibles a la presión se basan en la mayoría de los casos en copolímeros de acrilato, siliconas, caucho natural, caucho sintético, copolímeros de bloques de estireno o poliuretanos.

35 Existe por tanto una necesidad de cintas adhesivas que presenten una resistencia a la adhesión muy alta, sin embargo no pierdan su cohesión tampoco a temperaturas elevadas. En particular en caso de adhesiones en la zona exterior o en automóviles pueden producirse temperaturas por encima de 60 °C a 70 °C. Para cintas adhesivas con rendimientos de sujeción especialmente altos en particular en el sector del consumidor se usan con frecuencia masas adhesivas a base de copolímeros de bloques de estireno. Éstas tienen la ventaja de que pueden presentar una resistencia a la adhesión muy alta, con al mismo tiempo muy alta cohesión. Mediante una alta pegajosidad son posibles también adhesiones sobre bases rugosas de manera segura.

40 Normalmente se usan copolímeros de bloques lineales o radiales a base de bloques de poliestireno y bloques de polibutadieno y/o bloques de poliisopreno, o sea por ejemplo copolímeros de bloques de estireno-butadieno-(SB)_n radiales y/o copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) lineales y/o copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) lineales.

Los productos que se encuentran en el mercado con masas adhesivas sensibles a la presión a base de copolímeros de bloques de estireno muestran debilidades en la resistencia a la adhesión a temperaturas por encima de 50 °C.

50 Mediante un ablandamiento de las fases duras que están constituidas sobre todo por poliestireno (dominios de bloques de poliestireno) se producen fallos cohesivos de las tiras adhesivas sensibles a la presión en particular con la adhesión de objetos de peso medio.

55 Un fallo de la adhesión se produce especialmente con una carga de Kipp (con la que es eficaz un momento de giro, como por ejemplo en el caso de la adhesión de un gancho) de manera claramente más fuerte que con una carga de cizallamiento pura.

60 Por tanto es objetivo de la invención crear una masa adhesiva sensible a la presión mejorada a base de copolímeros de bloques de estireno en particular para cintas adhesivas, que presenten también a temperatura elevada una buena resistencia a la adhesión.

Se soluciona este objetivo mediante una masa adhesiva sensible a la presión, tal como está registrada en la reivindicación independiente. El objeto de las reivindicaciones dependientes son perfeccionamientos ventajosos del objeto de la invención. Además comprende la invención el uso de esta masa adhesiva sensible a la presión.

65

De acuerdo con esto se refiere la invención a una masa adhesiva sensible a la presión y a su uso, que está constituida por una mezcla que contiene al menos

- 5 • un copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo
- al menos una resina adhesiva
- un segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado, estando constituido el copolímero por el compuesto aromático de vinilo y al anhídrido insaturado,

10 en la que el segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado se reticula con agentes reticuladores. En la bibliografía se han descrito distintos procedimientos para el aumento de la estabilidad frente a la temperatura de masas adhesivas a base de compuestos aromáticos de vinilo.

15 Con frecuencia se usan los denominados agentes de refuerzo de bloques terminal, que son compatibles con los bloques terminales de compuesto aromático de vinilo, sin embargo tienen un punto de ablandamiento más alto que los bloques terminales puros. Debido a ello se eleva la temperatura de ablandamiento. Como agentes de refuerzo de bloques terminal se conocen principalmente resinas C₈ y C₉ aromáticas, descritas como por ejemplo en el documento EP 1 013 733 B1, el documento WO 00/75247 A1, el documento EP 2 064 299 B1 o el documento WO 08/042645A1. Además se usan también poli(óxidos de fenileno) o bien polifenilenoéteres, descritos por ejemplo en el documento WO 00/24840 A1 o el documento WO 03/011954 A1.

20 Es desventajoso de estas dos soluciones que sólo puede usarse una baja proporción de los agentes de refuerzo de bloques terminal, dado que con frecuencia ya a partir del 5 % en peso y con seguridad a partir del 10 % en peso de agentes de refuerzo de bloques terminal se reduce claramente la pegajosidad de la masa adhesiva. En caso de concentraciones más altas se reduce entonces también la fuerza adhesiva. El documento JP 2007-51195 divulga la preparación de un adhesivo termoplástico que puede curarse a base de elastómeros mediante adición de un acelerador de curado. La composición contiene un copolímero modificado con anhídrido de ácido, una resina epoxídica, un copolímero de bloques no reactivo, una resina adhesiva y un plastificante.

25 Sorprendentemente se encontró ahora que el copolímero que está constituido por un compuesto aromático de vinilo y un anhídrido insaturado pone remedio en este caso. Estos polímeros parecen ser muy compatibles igualmente con el bloque terminal, siempre que la proporción de compuesto aromático de vinilo ascienda preferentemente a al menos el 50 % en moles, más preferentemente a al menos el 60 % en moles. A diferencia de otros agentes de refuerzo de bloques terminal no se reduce la pegajosidad y tampoco se reduce la fuerza adhesiva, incluso cuando el copolímero se añade en una proporción del 10 % en peso.

30 Otra ventaja en comparación con los óxidos de fenileno es la alta transparencia de estos polímeros que permite generar también masas adhesivas transparentes.

35 Mediante los grupos anhídrido presentes es posible además reticular los polímeros. Mediante esta reticulación puede aumentarse aún más la estabilidad frente a la temperatura. La reticulación puede realizarse a este respecto tanto a través de un compuesto quelato como también a través de una reacción con epóxidos o aminas. La reticulación con epóxidos funciona a este respecto preferentemente con acción de calor, mientras que las aminas reaccionan de manera espontánea con los anhídridos también a temperatura ambiente.

40 Como masas adhesivas sensibles a la presión se usan aquéllas a base de bloques de polímero que contienen copolímeros de bloques formados de compuestos aromáticos de vinilo (bloques A), como por ejemplo estireno y de aquellos formados mediante polimerización de 1,3-dienos (bloques B), como por ejemplo butadieno e isopreno y/o de un copolímero de ambos. También pueden usarse productos que están parcial o completamente hidrogenados. Los copolímeros de bloques de compuestos aromáticos de vinilo e isobutileno pueden usarse igualmente de acuerdo con la invención. Pueden usarse también copolímeros de bloques, cuyos bloques B están constituidos por copolímeros de butadieno o bien isopreno y estireno.

45 Los copolímeros de bloques pueden presentar estructura A-B-A lineal. Pueden usarse igualmente copolímeros de bloques de configuración radial así como copolímeros de múltiples bloques en forma de estrella y lineales. Como componente adicional pueden usarse copolímeros de dos bloques A-B. La proporción de bloques terminales asciende a este respecto a entre el 13 % en peso y el 40 % en peso, preferentemente a del 13 % en peso al 33 % en peso.

50 Pueden usarse también mezclas de distintos copolímeros de bloques, preferentemente mezclas de copolímeros de bloques con estructura A-B-A lineal y copolímeros de dos bloques o mezclas de copolímeros de múltiples bloques con configuración radial o en forma de estrella y copolímeros de dos bloques. Además se prefieren también mezclas de copolímeros de bloques con estructura A-B-A lineal, de copolímeros de múltiples bloques con configuración radial o en forma de estrella y copolímeros de dos bloques.

Las concentraciones de uso típicas para los copolímeros de bloques se encuentran en el intervalo entre el 30 % en peso y el 70 % en peso, en particular en el intervalo entre el 35 % en peso y el 55 % en peso. Como compuesto aromático de vinilo se usa a este respecto preferentemente estireno.

5 Los polímeros de compuestos aromáticos de vinilo y anhídridos de ácido insaturados se obtienen preferentemente mediante polimerización por radicales. Con selección adecuada de los anhídridos y compuestos aromáticos de vinilo se produce una incorporación alterna de los monómeros individuales en la cadena. La proporción molar de los anhídridos de ácido insaturados es a este respecto de acuerdo con una forma de realización preferente como máximo tan grande como la proporción de compuestos aromáticos de vinilo.

10 Como compuestos aromáticos de vinilo pueden usarse por ejemplo estireno, viniltolueno, α -metilestireno, cloroestireno, o-, o p-metilestireno, 2,5-dimetilestireno, p-metoxiestireno y p-terc-butilestireno.

15 Como anhídridos insaturados sirven por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido etil- y dietilmaleico, anhídrido cloro- y dicloromaleico y anhídrido fenilmaleico.

20 Se prefieren a este respecto polímeros de estireno y anhídrido maleico, con frecuencia designados como polímeros de SMA. Comercialmente pueden obtenerse tales polímeros por ejemplo con el nombre Xiran de la empresa Polyscope Polymers, con SMA de Sartomer y con Dylark de la empresa Nova Chemicals. Estos polímeros de SMA pueden obtenerse con distintos contenidos de ácido maleico y con distintos pesos moleculares. Se prefieren a este respecto pesos moleculares que se encuentran en el intervalo de los pesos moleculares de los bloques terminales de compuestos aromáticos de vinilo de los copolímeros de bloques, o sea en el intervalo de 8.000 a 25.000 g/mol.

25 Una posible reticulación de estos elastómeros puede realizarse de distinta manera. Por un lado pueden reaccionar los grupos ácido o bien anhídrido de ácido con agentes reticuladores, como por ejemplo distintas aminas o resinas epoxídicas.

30 Como aminas pueden usarse a este respecto aminas primarias y secundarias sin embargo también amidas y otros compuestos que contienen nitrógeno con un hidrógeno unido directamente al nitrógeno.

35 Como resinas epoxídicas se entiende habitualmente compuestos tanto monoméricos como oligoméricos con más de un grupo epóxido por molécula. Éstas pueden ser productos de reacción de ésteres glicídicos o epiclorhidrina con bisfenol A o bisfenol F o mezclas de estos dos. Pueden usarse igualmente resinas de epóxido-novolaca obtenidas mediante reacción de epiclorhidrina con el producto de reacción de fenoles y formaldehído. También pueden usarse compuestos monoméricos con varios grupos terminales epóxido, que se usan como diluyente para resinas epoxídicas. Igualmente pueden usarse resinas epoxídicas modificadas de manera elástica o elastómeros modificados con epóxido, como por ejemplo copolímeros de bloques de estireno epoxidados, por ejemplo Epofriend de la empresa Daicel.

40 Ejemplos de resinas epoxídicas son AralditeTM 6010, CY-281TM, ECNTM 1273, ECNTM 1280, MY 720, RD-2 de Huntsman, DERTM 331, 732, 736, DENTM 432 de Dow Chemicals, EponTM 812, 825, 826, 828, 830 etc. de Shell Chemicals, HPTTM 1071, 1079 igualmente de Shell Chemicals, Epikote 862, 1001 etc. de Hexion.

45 Las resinas epoxídicas alifáticas comerciales son por ejemplo dióxidos de vinilciclohexano como ERL-4206, 4221, 4201, 4289 o 0400 de Union Carbide Corp.

Pueden obtenerse elastómeros elastificados de la empresa CVC Thermoset Specialties con el nombre Hypro.

50 Los diluyentes epoxídicos, compuestos monoméricos con varios grupos epóxido son por ejemplo Polypox R 9, R 12, R 15, R 19, R 20 etc. de la empresa UCCP.

Habitualmente se usa en estas reacciones también un acelerador. Éste puede proceder por ejemplo del grupo de las aminas terciarias o fosfinas modificadas como por ejemplo trifenilfosfina.

55 Mientras que la reacción con las aminas tiene lugar con frecuencia ya a temperatura ambiente, discurre la reticulación con las resinas epoxídicas en general con temperatura elevada.

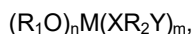
Como segunda posibilidad existe la reticulación a través de quelatos metálicos.

60 Una reticulación de copolímeros de bloques modificados con anhídrido maleico con quelatos metálicos se conoce por el documento EP 1 311 559 A1, en el que se describe un aumento de la cohesión de las mezclas de copolímero de bloques. Es desventajosa de esta reticulación la estrecha limitación a copolímeros de bloques hidrogenados, dado que sólo éstos pueden modificarse con ácido maleico. El uso de copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo y anhídridos de ácido no hidrogenados tiene la ventaja de que pueden usarse también copolímeros de bloques no hidrogenados.

65

Los metales de los quelatos metálicos pueden ser los del 2º, 3º, 4º y 5º grupo principal y los metales de transición. Se prefieren especialmente por ejemplo aluminio, estaño, titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y cerio. Se prefieren especialmente aluminio y titanio.

- 5 Para la reticulación con quelato pueden usarse distintos quelatos metálicos que pueden reproducirse mediante la siguiente fórmula:



10 en la que

M es un metal tal como se ha descrito anteriormente;

R₁ es un grupo alquilo o arilo como metilo, etilo, butilo, isopropilo o bencilo;

n es cero o un número entero más grande;

- 15 X, Y son oxígeno o nitrógeno, que pueden estar unidos en cada caso también mediante un doble enlace a R₂;

R₂ es un grupo alquileo que une X e Y, que puede estar ramificado, o también puede contener oxígeno u otros heteroátomos en la cadena;

m es un número entero, al menos si embargo 1.

- 20 Los ligandos de quelato preferentes son aquellos que se han producido a partir de la reacción de los siguientes compuestos: trietanolamina, 2,4-pentanodiona, 2-etil-1,3-hexanodiol o ácido láctico. Los agentes reticuladores especialmente preferentes son acetilacetatos de aluminio y titanio.

- 25 A este respecto debía seleccionarse una proporción aproximadamente equivalente entre los grupos ácido o bien anhídrido de ácido y los grupos acetilacetato, para conseguir una reticulación óptima.

Sin embargo, la proporción entre grupos anhídrido y grupos acetilacetato puede variarse, a este respecto para una reticulación suficiente no debía encontrarse ninguno de los dos grupos en más de cinco veces un exceso molar.

- 30 En otra configuración preferente, la masa adhesiva sensible a la presión presenta además del al menos un copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo al menos una resina adhesiva para aumentar la adhesión de manera deseada. La resina adhesiva debía ser compatible con el bloque de elastómero de los copolímeros de bloques.

- 35 Las resinas adhesivas adecuadas son entre otras preferentemente resinas no hidrogenadas, parcial o completamente hidrogenadas a base de colofonia o derivados de colofonia, polímeros hidrogenados del dicitropentadieno, resinas de hidrocarburo no hidrogenadas, parcial, selectiva o completamente hidrogenadas a base de flujos de monómeros C₅, C₅/C₉ o C₉ o de manera especialmente preferente resinas de politerpeno a base de α-pineno y/o β-pineno y/o δ-limoneno. Las resinas adhesivas mencionadas anteriormente pueden usarse tanto solas como también en mezcla. Además puede contener la formulación de masa adhesiva también resinas adhesivas, que son líquidas a temperatura ambiente.

- 40 A la masa adhesiva pueden añadirse sustancias de adición como agentes protectores frente al envejecimiento (antioxidantes, agentes fotoprotectores etc.).

- 45 Como aditivos para la masa adhesiva se usan normalmente:

- agentes plastificantes tales como por ejemplo aceites plastificantes o polímeros líquidos de bajo peso molecular como por ejemplo polibutenos de bajo peso molecular
- 50 • antioxidantes primarios como por ejemplo fenoles estéricamente impedidos
- antioxidantes secundarios como por ejemplo fosfitos o tioéteres
- estabilizadores de procedimiento como por ejemplo captadores de radicales C
- agentes fotoprotectores como por ejemplo absorbedores UV o aminas estéricamente impedidas
- coadyuvantes de procesamiento
- 55 • aditivos humectantes
- agentes adhesivos y/o
- eventualmente otros polímeros de naturaleza preferentemente elastomérica; los elastómeros que pueden usarse de manera correspondiente incluyen entre otros aquellos a base de hidrocarburos puros, por ejemplo polidienos insaturados, tal como poliisopreno o polibutadieno naturales o generados de manera sintética, elastómeros químicamente saturados de manera esencial, tales como por ejemplo copolímeros de etileno-propileno saturados, copolímeros de α-olefina, poliisobutileno, caucho de butilo, caucho de etileno-propileno, así como hidrocarburos químicamente funcionalizados, como por ejemplo poliolefinas que contienen halógeno, que contienen acrilato, que contienen alil- o viniléter, por nombrar sólo algunos.
- 60

- 65 Las sustancias de adición o aditivos no son obligatorias, funcionando la masa adhesiva también sin que se añadan éstos individualmente o en cualquier combinación.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la masa adhesiva sensible a la presión presenta la siguiente composición:

- 5 • copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo: del 30 % en peso al 70 % en peso, en particular del 35 % en peso al 55 % en peso
- resina adhesiva o resinas adhesivas: del 30 % en peso al 70 % en peso, en particular del 45 % en peso al 60 % en peso
- 10 • un segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado: del 2 % en peso al 15 % en peso, en particular del 5 % en peso al 10 % en peso

15 La preparación y el procesamiento de las masas adhesivas sensibles a la presión pueden realizarse a partir de solución, dispersión así a partir de masa fundida. Los procedimientos preferentes de preparación y procesamiento se realizan a partir de solución así como a partir de la masa fundida.

De manera especialmente ventajosa puede usarse la masa adhesiva de acuerdo con la invención en una cinta adhesiva de adhesión en uno o en los dos lados. Este tipo de presentación permite una aplicación especialmente sencilla y uniforme de la masa adhesiva.

20 La expresión general "cinta adhesiva" comprende a este respecto un material de soporte, que está dotado en uno o los dos lados de una masa adhesiva sensible a la presión. El material de soporte comprende todas las formas planas, por ejemplo láminas o secciones de láminas extendidas en dos dimensiones, cintas con longitud extendida y anchura limitada, secciones de cinta, piezas estampadas, disposiciones de múltiples capas y similares. A este respecto pueden combinarse para distintas aplicaciones los más diversos soportes como por ejemplo láminas, tejidos, materiales no tejidos y papeles con las masas adhesivas. Además comprende la expresión "cinta adhesiva" también las denominadas "cintas adhesivas de transferencia", es decir una cinta adhesiva sin soporte. En caso de una cinta adhesiva de transferencia está aplicada la masa adhesiva más bien antes de la aplicación entre revestimientos flexibles, que están dotados de una capa separadora y/o presentan propiedades anti-adhesivas. Para la aplicación se separa regularmente en primer lugar un revestimiento, se aplica la masa adhesiva y entonces se separa el segundo revestimiento. La masa adhesiva puede usarse así directamente para la unión de dos superficies.

La cinta adhesiva puede ponerse a disposición en longitudes fijas como por ejemplo como artículos en metro o sin embargo como artículos sinfín en rollos (espirales arquimédicas).

35 Como material de soporte de una cinta adhesiva se usan en cuestión preferentemente láminas de polímero o materiales compuestos en lámina. Las láminas/materiales compuestos en lámina de este tipo pueden estar constituidos por todos los plásticos usados habitualmente para la fabricación de láminas, pudiéndose mencionar a modo de ejemplo, pero no de manera limitativa:

polietileno, polipropileno - en particular el polipropileno (OPP) orientado generado mediante estiramiento mono- o biaxial, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliéster - en particular poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN), poliacrilonitrilo (PAN), policarbonato (PC), poliamida (PA), polietersulfona (PES) o poliimida (PI).

45 Además pueden estar formados las láminas/los materiales compuestos en lámina en una configuración preferente de manera transparente, estando formada de manera transparente con ello también la estructura total de un artículo adhesivo de este tipo. "Transparencia" significa también en este caso una transmisión promedio en la región visible de la luz de al menos el 75 %, preferentemente más alta del 90 %.

50 Además pueden usarse también soportes a base de papel, tejido y/o material no tejido.

En caso de cintas adhesivas de (auto)adhesión en los dos lados pueden usarse como capa superior e inferior masas adhesivas de acuerdo con la invención de igual o distinto tipo y/o espesores de capa iguales o distintos. El soporte puede estar pretratado a este respecto en uno o los dos lados de manera correspondiente al estado de la técnica, de modo que por ejemplo se consiga una mejora del anclaje de la masa adhesiva. Igualmente pueden estar dotados uno o ambos lados de una capa funcional, que por ejemplo puede actuar como capa de barrera. Las capas de masa adhesiva sensible a la presión pueden cubrirse opcionalmente con papeles separadores o láminas separadoras. Como alternativa puede estar cubierta también sólo una capa de masa adhesiva con un revestimiento separador en los dos lados.

60 Fabricación de las tiras adhesivas sensibles a la presión

Las partes constituyentes de las masas adhesivas sensibles a la presión se disolvieron según esto en tolueno/acetona 3:1 (contenido en sólidos del 40 %) y con ayuda de una barra de estucado se extendieron sobre una lámina de PET con un espesor de 36 µm, de modo que tras el secado a 100 °C pudo medirse una aplicación de masa de 50 g/m².

Procedimientos de prueba

Las mediciones se realizan, cuando no se indica lo contrario, en un clima para ensayos de 23 ± 1 °C y un 50 ± 5 % de humedad del aire relativa.

5 Las mezclas de acuerdo con las siguientes formulaciones mostraron las fuerzas adhesivas, los valores de pegajosidad y valores de tiempo de permanencia de cizallamiento mostrados en la tabla 2. A este respecto se determinaron la fuerza adhesiva, la SAFT y el tiempo de permanencia de cizallamiento a 60 °C en cintas adhesivas en un lado, en las que la respectiva masa adhesiva se había aplicado por revestimiento con una aplicación de masa de 50 g/m^2 sobre una lámina de PET de $36 \mu\text{m}$ de espesor.

Fuerza adhesiva

15 La determinación de la fuerza adhesiva se realiza tal como sigue: como base adhesiva definida se usa una superficie de acero. El elemento de superficie que puede pegarse que va a someterse a prueba se corta hasta obtener una anchura de 20 mm y una longitud de aproximadamente 25 cm, se dota de una sección de manipulación e inmediatamente después se aplica por compresión cinco veces con un rodillo de acero de 4 kg con un avance de 10 m/min sobre la base adhesiva. Inmediatamente a continuación de esto se retira el elemento de superficie que puede pegarse en un ángulo de 180° y una velocidad de retirada de 300 mm/min de la base adhesiva con un aparato de prueba de tracción (empresa Zwick) y se midió la fuerza necesaria para ello. El valor de medición (en N/cm) resulta como valor medio de tres mediciones individuales.

SAFT - *Shear Adhesive Failure Temperature* (temperatura de fallo adhesivo por cizallamiento)

25 Esta prueba sirve para la comprobación rápida de la resistencia al cizallamiento de cintas adhesivas con carga de temperatura.

30 Para la preparación de muestras de medición se pega la muestra de cinta adhesiva sobre una placa de prueba de acero pulida, limpiada con acetona y a continuación se arrolla tres veces con un rodillo de acero de 2 kg y una velocidad de 10 m/min. La superficie de adhesión de la muestra asciende a altura x anchura = 13 mm x 10 mm, la muestra se cuelga perpendicularmente, sobresaliendo por el borde superior la placa de prueba de acero 2 mm y se refuerza de manera enrasada con una tira adhesiva estable que sirve como base para el sensor de trayecto.

35 La muestra que va a medirse se carga en el extremo inferior con un peso de 50 g. La placa de prueba de acero con la muestra pegada se calienta inicialmente a 25 °C con una velocidad de 9 °C por minuto. Se midió el trayecto de deslizamiento de la muestra por medio del sensor de trayecto dependiendo de la temperatura y tiempo. Se mide la temperatura, a la que la muestra ha recorrido un trayecto de deslizamiento de 1000 μm . El valor de medición (en °C) resulta como valor medio de dos mediciones individuales.

40 Prueba de cizallamiento estática

45 La resistencia al cizallamiento es una medida de la resistencia interna de la masa adhesiva y se somete a prueba en la denominada prueba de cizallamiento estática en la forma siguiente: una tira de 20 x 13 mm de la cinta adhesiva revestida con la masa adhesiva en un lado con una aplicación de masa de 50 g/m^2 se pega sobre la base de prueba (acero; material según la norma DIN EN 10088-2, tipo 1, 4301, calidad de superficie 2R, laminado en frío y sometido a recocido brillante, R_a de 25 a 75 nm). La pieza de prueba preparada se arrolla con un peso de 2 kg con una velocidad de 0,03 m/min cuatro veces y entonces se carga hasta cizallamiento con un peso. Como resultado se indica el tiempo que requiere la cinta adhesiva para cizallar la base de prueba, en minutos. Los resultados expuestos en la tabla 2 se obtienen con una carga de las muestras de 5 N a 70 °C.

50 Transparencia

Se midió la transparencia de los productos acabados según la norma ASTM-D 1003-61, procedimiento A.

55 Temperatura de transición vítrea estática T_g

60 La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza a través de calorimetría diferencial dinámica según la norma DIN 53765. Los datos con respecto a la temperatura de transición vítrea T_g se refieren al valor de la temperatura de conversión vítrea T_g según la norma DIN 53765:1994-03, siempre que no se indique lo contrario en el caso particular.

Peso molecular

65 La determinación del peso molecular promedio M_w se realiza por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Como eluyente se usa THF con ácido trifluoroacético al 0,1 % en volumen. La medición se realiza a 25 °C. Como columna previa se usa PSS-SDV, 5 μm , 103 Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usan las columnas

PSS-SDV, 5 µm, 103 Å, 105 Å y 106 Å con en cada caso DI 8,0 mm 3 300 mm. La concentración de muestra asciende a 4 g/l, la cantidad de flujo a 1,0 ml por minuto. Se mide frente a patrones de PMMA.

Ejemplos:

5 A continuación se explica en más detalle la invención mediante algunos ejemplos, sin querer limitar con ello la invención.

10 A todos los ejemplos se añadieron como agente protector frente al envejecimiento 0,5 partes de Irganox 1010 y 0,5 partes de Tinuvin P como absorbedor UV.

Composición de los ejemplos en proporciones en peso, véase la tabla 1.

Tabla 1:

	C1	C2	3	C4	C5	6	7	C8	9	C10	11
Kraton D 1161	45	42,5	42,5								
Kraton D 1102				45	42,5	42,5	42,5	40	40		
Kraton G 1657										45	42,5
Escorez 1310	50	47,5	47,5	50	47,5	47,5	47,5	45	45		
Escorez 2203											
Regalite R 1090										45	42,5
Shellflex 371	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10
Kristalex 1120		5			5			10			
Xiran SZ25010			5			5	5		10		5
acetilacetato de aluminio			0,75			0,75			1,5		0,75
dietilentriamina							0,25				

15 Propiedades de las materias primas usadas:

- 20 Kraton D 1161 SIS, aprox. 18 % en peso de dibloque, contenido en bloque de poliestireno: 15 % en peso, Kraton Polymers
- 20 Kraton D 1102 SBS, aprox. 17 % en peso de dibloque, contenido en bloque de poliestireno: 29 % en peso, Kraton Polymers
- Kraton G 1657 SEBS, aprox. 29 % en peso de dibloque, contenido en bloque de poliestireno: 13 % en peso, Kraton Polymers
- 25 Escorez 1310 resina de hidrocarburo, punto de ablandamiento (Ring & Ball) aprox. 95 °C, Exxon Mobil
- 25 Regalite R 1090 resina de hidrocarburo hidrogenado, punto de ablandamiento (Ring & Ball) aprox. 90 °C, Eastman
- Shellflex 371 aceite nafténico, T_g = -64 °C, Shell
- Kristalex 1120 resina de compuestos aromáticos a base de estireno/alfametilestireno, punto de ablandamiento (Ring & Ball) aprox. 120 °C, Eastman
- 30 Xyran SZ25010 copolímero de estireno y anhídrido maleico con un contenido en MSA del 25 % en peso y un peso molecular M_w de 10.000 g/mol, Polyscope
- Irganox 1010 fenol estéricamente impedido; Ciba Additive
- Tinuvin P absorbedor UV, Ciba Additive

35 El procedimiento de anillo y bola es el procedimiento habitual para la determinación de los puntos de ablandamiento. Pueden deducirse particularidades de la norma ASTM E 28 y de la norma DIN EN 1238, a las que se hace referencia de manera expresa por el presente documento.

40 Con las tiras adhesivas sensibles a la presión a modo de ejemplo se determinaron los siguientes datos técnicos de adhesión:

N.º de ejemplo de masa adhesiva sensible a la presión	Fuerza adhesiva de acero en N/cm	SAFT en °C	Tiempo de permanencia de cizallamiento a 60 °C en min
C1	10,4	105	110
C2	9,6	121	205
3	10,2	133	380
C4	13,2	128	1525
C5	11,8	140	2140
6	12,9	148	3405
7	12,4	154	3170
C8	9,6	148	3340
9	12,2	163	4215

ES 2 644 805 T3

N.º de ejemplo de masa adhesiva sensible a la presión	Fuerza adhesiva de acero en N/cm	SAFT en °C	Tiempo de permanencia de cizallamiento a 60 °C en min
C10	6,3	97	65
11	6,6	121	1050

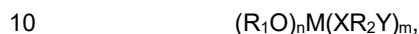
5 Tal como puede distinguirse a partir de los ejemplos, mediante la adición de los copolímeros de estireno-anhídrido maleico y su reticulación a través de compuestos de complejo o a través de, por ejemplo, aminas puede elevarse claramente la estabilidad frente a la temperatura de las masas adhesivas. Al mismo tiempo, hasta una cantidad del 5 % en peso apenas puede distinguirse una reducción de la fuerza adhesiva. En el ejemplo 7 pudo añadirse sin embargo la amina sólo brevemente antes del revestimiento, para impedir una reticulación anticipada. Para impedir la gelificación anticipada en el caso de los quelatos metálicos se añadió en los ejemplos pentanodiona, que forma preferentemente complejos con los quelatos metálicos y debido a ello impide una gelificación.

REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva sensible a la presión, que contiene al menos
- 5 • un copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo
 • al menos una resina adhesiva
 • un segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado, estando constituido el copolímero por el compuesto aromático de vinilo y el anhídrido insaturado,
- 10 en la que el segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado se reticula con agentes reticuladores.
2. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción de compuesto aromático de vinilo del segundo copolímero asciende al menos al 50 % en moles.
- 15 3. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 1, caracterizada por que el copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo se forma de bloques de polímero de compuestos aromáticos de vinilo (bloques A) y de los formados mediante polimerización de 1,3-dienos (bloques B).
- 20 4. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 3, caracterizada por que el copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo se forma
- (i) de bloques de polímero de estireno,
 (ii) y de los formados mediante polimerización de butadieno e isopreno y/o de un copolímero de ambos.
- 25 5. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 1, caracterizada por que el copolímero de bloques de compuesto aromático de vinilo se forma de compuestos aromáticos de vinilo e isobutileno.
- 30 6. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que los copolímeros de bloques presentan una estructura A-B-A lineal o una configuración radial.
7. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el caso de los copolímeros de bloques se trata de copolímeros de múltiples bloques en forma de estrella o lineales.
- 35 8. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el caso de los copolímeros de bloques se trata de copolímeros de dos bloques A-B.
9. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 8, caracterizada por que en los copolímeros de dos bloques A-B la proporción de bloques terminales asciende a entre el 13 % en peso y el 40 % en peso.
- 40 10. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se usan mezclas de copolímeros de bloques con estructura A-B-A lineal y copolímeros de dos bloques o mezclas de copolímeros de múltiples bloques con configuración radial o en forma de estrella y copolímeros de dos bloques o mezclas de copolímeros de bloques con estructura A-B-A lineal, de copolímeros de múltiples bloques con configuración radial o en forma de estrella y copolímeros de dos bloques.
- 45 11. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el segundo copolímero como compuestos aromáticos de vinilo se usan estireno, viniltolueno, α -metilestireno, cloroestireno, o-, o p-metilestireno, 2,5-dimetilestireno, p-metoxiestireno y/o p-terc-butilestireno.
- 50 12. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el segundo copolímero como anhídridos insaturados se usan anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido etil- y/o dietilmaleico, anhídrido cloro y/o dicloromaleico y/o anhídrido fenilmaleico.
- 55 13. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el segundo copolímero está constituido por estireno y anhídrido maleico.
- 60 14. Masa adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 13, caracterizada por que el segundo copolímero presenta un peso molecular de 8.000 a 25.000 g/mol.
- 65 15. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la proporción molar de los anhídridos de ácidos insaturados es como máximo tan grande como la proporción de compuestos aromáticos de vinilo.

16. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado se reticula con aminas o resinas epoxídicas.

5 17. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el segundo copolímero a base de un compuesto aromático de vinilo y de un anhídrido insaturado se reticula a través de quelatos metálicos, en la que en el caso del quelato metálico se trata preferentemente de un quelato metálico de la siguiente fórmula:



en la que

15 M es un metal del 2º, 3º, 4º o 5º grupo principal o un metal de transición,
 R₁ es un grupo alquilo o arilo como metilo, etilo, butilo, isopropilo o bencilo,
 n es cero o un número entero más grande,
 X, Y son oxígeno o nitrógeno, que pueden estar unidos en cada caso también mediante un doble enlace a R₂;
 R₂ es un grupo alquileo que une X e Y, que puede estar ramificado, o también puede contener oxígeno u otros heteroátomos en la cadena;
 20 m es un número entero, al menos sin embargo 1.

18. Masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como resinas adhesivas se usan resinas no hidrogenadas, parcial o completamente hidrogenadas a base de colofonia o derivados de colofonia, polímeros hidrogenados del dicitlopentadieno, resinas de hidrocarburo no hidrogenadas, parcial, selectiva o completamente hidrogenadas a base de flujos de monómeros C₅, C₅/C₉ o C₉ o preferentemente resinas de politerpeno a base de α-pineno y/o β-pineno y/o δ-limoneno.

25

19. Uso de una masa adhesiva sensible a la presión según al menos una de las reivindicaciones anteriores en una cinta adhesiva de adhesión en uno o los dos lados.

30