

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 289**

51 Int. Cl.:

C09J 7/38 (2008.01)

C09J 7/22 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2015 PCT/EP2015/063042**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2015 E 15733368 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3155061**

54 Título: **Banda adhesiva para la protección de superficies**

30 Prioridad:

11.06.2014 DE 102014211187

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

12.09.2018

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**STREBL, MAIKE;
KEREP, PATRICK;
BLÖMKER, TOBIAS y
KLINGEBERG, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 681 289 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

Banda adhesiva para la protección de superficies

- 5 La invención se encuentra en el campo de las bandas adhesivas sensibles a la presión, tal como se usan éstas por ejemplo como cintas de protección de superficies. Especialmente se refiere la invención a bandas adhesivas para la protección de superficies que comprenden un material de soporte a base de poliéster y una masa adhesiva sensible a la presión a base de un poliésterpoliuretano.
- 10 La pegajosidad es la propiedad de una materia de contraer una unión permanente a una base adherente ya con presión relativamente débil. Las materias que tienen esta propiedad se designan como adhesivos sensibles a la presión. Los adhesivos sensibles a la presión se conocen ya desde hace mucho tiempo. Con frecuencia pueden separarse éstos de nuevo de la base adherente tras su uso esencialmente de manera libre de residuos. Los adhesivos sensibles a la presión son inherentemente pegajosos permanentemente por regla general a temperatura ambiente, presentan por tanto una cierta viscosidad y pegajosidad, de modo que éstos humedecen la superficie de la respectiva base adherente ya con baja presión. La capacidad de un adhesivo sensible a la presión de adherirse a materiales y de transferir fuerzas, se basa en la capacidad de adhesión y la cohesión del adhesivo sensible a la presión.
- 15 Los adhesivos sensibles a la presión pueden considerarse como líquidos de viscosidad extremadamente alta con una proporción elástica. Éstos tienen como consecuencia propiedades viscoelásticas características, que conducen a la pegajosidad inherente y capacidad de adhesión permanentes.
- 20 Es característico de éstos que cuando éstos se deforman mecánicamente se produzcan tanto procesos de flujo viscosos como también la creación de fuerzas de reposicionamiento elásticas. Los dos procesos se encuentran en cuanto a su respectiva proporción en una determinada relación uno con respecto a otro, dependiendo tanto de la composición exacta, de la estructura y del grado de reticulación del respectivo adhesivo sensible a la presión como también de la velocidad y duración de la deformación así como de la temperatura.
- 25 El flujo viscoso proporcional es necesario para la obtención de la adhesión. Solo las proporciones viscosas, causadas por macromoléculas con movilidad relativamente grande, permiten una buena humectación y un buen flujo sobre el sustrato que va a adherirse. Una alta proporción de flujo viscoso conduce a una alta adhesividad (también designada como pegajosidad o pegajosidad superficial) y con ello con frecuencia también a una alta fuerza adhesiva. Los sistemas muy reticulados, polímeros cristalinos o solidificados a modo de vidrio por regla general no son adhesivos o al menos solo muy poco adhesivos, a falta de proporciones con capacidad de flujo.
- 30 Las fuerzas de reposicionamiento elásticas proporcionales son necesarias para la obtención de la cohesión. Éstas se producen por ejemplo mediante macromoléculas de cadena muy larga y fuertemente enredadas así como mediante macromoléculas reticuladas física o químicamente y permiten la transferencia de las fuerzas que atacan sobre una unión adhesiva. Éstas conducen a que una unión adhesiva pueda resistir una carga duradera que actúa sobre ésta, por ejemplo en forma de una carga de cizallamiento permanente, en medida suficiente durante un espacio de tiempo más largo.
- 35 Para la descripción y cuantificación más exacta de la medida de proporción elástica y viscosa así como de la relación de las proporciones una con respecto a otra pueden consultarse las magnitudes, que pueden determinarse por medio del análisis dinámico mecánico (DMA), módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G''). G' es una medida de la proporción elástica, G'' una medida de la proporción viscosa de una materia. Las dos magnitudes dependen de la frecuencia de deformación y de la temperatura.
- 40 Las magnitudes pueden determinarse con ayuda de un reómetro. El material que va a someterse a ensayo se somete a este respecto, por ejemplo en forma de una capa planoparalela en una disposición placa-placa, a una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal. En aparatos controlados por tensión de cizallamiento se miden la deformación como función del tiempo y del desplazamiento temporal de esta deformación frente a la introducción de la tensión de cizallamiento. Este desplazamiento temporal se designa como ángulo de fases δ .
- 45 El módulo de almacenamiento G' se define tal como sigue: $G' = (\tau/\gamma) * \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación). La definición del módulo de pérdidas G'' dice: $G'' = (\tau/\gamma) * \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).
- 50 Una materia y la capa fabricada a partir de ésta se consideran en general adhesivas de manera sensible a la presión y se definen en el sentido de este documento como adhesivas de manera sensible a la presión, cuando a temperatura ambiente, en el presente documento de acuerdo con la definición a 23 °C, en el intervalo de frecuencia

de deformación de 10^0 a 10^1 rad/s, G' y G'' se encuentran en cada caso al menos en parte en el intervalo de 10^3 a 10^7 Pa.

Dentro de este intervalo, que puede designarse en un trazado de matriz de G' y G'' (G' trazado dependiendo de G'') también como ventana viscoelástica para aplicaciones adhesivas de manera sensible a la presión o como ventana de adhesivo sensible a la presión según criterios viscoelásticos, existen a su vez distintos sectores y cuadrantes que caracterizan de manera más detallada las propiedades adhesivas de manera sensible a la presión que han de esperarse de las correspondientes materias en cada caso. Las materias con alto G'' y bajo G' dentro de esta ventana se caracterizan por ejemplo en general por una alta fuerza adhesiva y una baja resistencia al cizallamiento, mientras que las materias con alto G'' y alto G' se caracterizan tanto por una alta fuerza adhesiva como también por una alta resistencia al cizallamiento.

Generalmente, los conocimientos sobre las relaciones entre la reología y la adhesividad son estado de la técnica y se describen por ejemplo en "Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Third Edition, (1999), páginas 153 a 203".

Un adhesivo sensible a la presión o una materia adhesiva químicamente reticulados existen cuando el adhesivo sensible a la presión o la materia adhesiva han conseguido mediante una reacción química con un agente reticulador un estado que hace ya no puedan fundirse y ya no puedan disolverse en disolventes orgánicos. Una fluidificación es posible entonces tan solo mediante descomposición, que es irreversible. Como agentes reticuladores se tienen en consideración todas las materias al menos difuncionales, que pueden contraer con los grupos funcionales del adhesivo sensible a la presión o la materia adhesiva reacciones de reticulación químicas. Su elección depende de los grupos funcionales del adhesivo sensible a la presión o de la materia adhesiva. Los adhesivos sensibles a la presión o las materias adhesivas que llevan grupos carboxi se reticulan normalmente con di- o poliepóxidos, eventualmente con catálisis adicional, por ejemplo mediante aminas terciarias, o con acetilacetatos de metal, alcóxidos metálicos así como alcoxi-acetilacetatos de metal. Para la reticulación de adhesivos sensibles a la presión o materias adhesivas que llevan grupos hidroxilo se ofrecen por ejemplo di- o poliisocianatos.

Los polímeros o prepolímeros que tienen la propiedad de poder fundirse y por consiguiente de poder procesarse de manera termoplástica, se designan en este documento, tal como es habitual en el habla del experto, como adhesivos termosellables.

Por un prepolímero de poliuretano se entiende en este documento un producto de reacción al menos oligomérico, preferentemente sin embargo ya incluso polimérico, obtenido mediante reacción química de uno o varios polioles con uno o varios poliisocianatos, en particular que puede fundirse, que puede transformarse en un polímero objetivo con aumento significativo de la masa molar. Los poliuretanos contienen unidades que están enlazadas entre sí mediante agrupaciones uretano -NH-CO-O-.

Un prepolímero de adhesivo termosellable de poliuretano en el sentido de este documento es a temperatura ambiente sólido y dimensionalmente estable de manera que en unidades de mezclado conocidas no son posibles a temperatura ambiente un mezclado continuo, homogéneo con otras sustancias así como en particular tampoco un moldeo o etapas de procesamiento similares, sin que se produzca a este respecto el calentamiento del prepolímero de adhesivo termosellable de poliuretano o sin que sea necesaria una adición de disolventes, agentes de dilución u otras sustancias de adición que disminuyan la viscosidad. Las unidades de mezclado conocidas son por ejemplo amasadoras, mezcladoras internas, prensas extrusoras, prensas extrusoras de rodillos planetarios, mezcladoras planetarias, mezcladoras de tipo mariposa o dispositivos agitadores. La procesabilidad de un prepolímero de adhesivo termosellable de poliuretano en el sentido de este documento es solo posible cuando el prepolímero de adhesivo termosellable de poliuretano se disuelve en un disolvente o cuando éste se calienta, pudiéndose alimentar el calor desde el exterior mediante calentamiento o pudiéndose generar mediante cizallamiento. Las temperaturas de procesamiento típicas para prepolímeros de adhesivo termosellable de poliuretano en el sentido de este documento se encuentran en el intervalo de 70 °C a 160 °C , al menos ascienden éstas a 40 °C . Como temperatura ambiente se entiende en este documento 23 °C . La fusión no significa necesariamente en este sentido que en el momento de la transición del estado sólido, dimensionalmente estable al estado fluido, miscible deba superarse una temperatura de fusión cristalina o una temperatura de solidificación vítrea. Se quiere decir en este punto una disminución suficiente de la viscosidad.

Un prepolímero de adhesivo termosellable de poliuretano en el sentido de este documento tiene una viscosidad compleja de al menos $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$, preferentemente al menos $3000\text{ Pa}\cdot\text{s}$, medida con un reómetro en el ensayo de oscilación con una sollicitación por cizallamiento de oscilación sinusoidal en una disposición placa-placa, a una temperatura de 23 °C y con una frecuencia de oscilación de 10 rad/s .

La viscosidad compleja η^* se define de la siguiente manera: $\eta^* = G^* / \omega$
 (G^* = módulo de cizallamiento complejo, ω = frecuencia de ángulo).

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

Las otras definiciones dicen:

(G'' = módulo de viscosidad (módulo de pérdidas), G' = módulo de elasticidad (módulo de almacenamiento)).

5 $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$ (τ = tensión de cizallamiento, γ = deformación, δ = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y de deformación).

$\omega = 2\pi \cdot f$ (f = frecuencia).

10 Las bandas adhesivas, que están dotadas de adhesivos sensibles a la presión, las denominadas bandas adhesivas sensibles a la presión, se usan actualmente en el sector industrial y el privado de manera múltiple. Habitualmente están constituidas las bandas adhesivas sensibles a la presión por una lámina de soporte, que está dotada en uno o los dos lados de un adhesivo sensible a la presión. Existen también bandas adhesivas sensibles a la presión que están constituidas exclusivamente por una capa de adhesivo sensible a la presión y ninguna lámina de soporte, las denominadas cintas de transferencia. La composición de las bandas 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.

15 Los adhesivos sensibles a la presión están constituidos habitualmente por copolímeros de acrilato, siliconas, caucho natural, caucho sintético, copolímeros de bloque de estireno o poliuretanos.

20 Debido a puntos de vista ecológicos, sostenibilidad y ante el hecho de los recursos que escasean cada vez más de petróleo y por otro lado de un consumo de plásticos que crece fuertemente a nivel mundial existe desde hace algunos años el empeño de fabricar plásticos a base de materias primas renovables. Esto se aplica en particular para polímeros biodegradables, que deben usarse en aplicaciones de envase o aplicaciones de lámina. También para aplicaciones médicas desempeñan los productos biodegradables un papel cada vez más importante. Algunos plásticos de base biológica o bien biodegradables están actualmente disponibles comercialmente. De base biológica quiere decir "preparado a partir de materias primas renovables".

25 "Polímeros biodegradables" es una designación para polímeros naturales y sintéticos que presentan propiedades similares al plástico (resistencia al choque en la probeta entallada, capacidad de termoplastificación), sin embargo a diferencia de los plásticos convencionales se degradan por una pluralidad de microorganismos en entorno biológicamente activo (compost, cieno de pudrición, tierra, aguas residuales); esto no pasa necesariamente en condiciones domésticas habituales (compostaje en jardín). Una definición de la biodegradabilidad se encuentra en las normas europeas DIN EN 13432 (Degradación biológica de envases) y DIN EN 14995 (Capacidad de compostaje de plásticos).

30 El experto diferencia entre la desintegración (descomposición) y la biodegradabilidad. La desintegración (descomposición) designa la fragmentación física en fragmentos muy pequeños. La determinación de la capacidad de desintegración (del grado de descomposición) de polímeros se describe entre otros en la norma DIN EN ISO 20200. Según esto se coloca la muestra que va a someterse a estudio en un residuo sólido sintético definido a 58 ± 2 °C durante al menos 45 y como máximo 90 días. A continuación se tamiza la muestra total mediante un tamiz de 2 mm y se determina el grado de descomposición D tal como sigue.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100$$

35 A este respecto es

50 m_i : la masa seca inicial del material de muestra

y

m_r : la masa seca del material de muestra residual, obtenido mediante tamizado.

55 Por la biodegradabilidad se entiende en general la capacidad de fragmentación de un compuesto químico o de un material orgánico mediante microorganismos en presencia de oxígeno en dióxido de carbono, agua y sales de otros elementos existentes (mineralización) con formación de nueva biomasa o en ausencia de oxígeno en dióxido de carbono, metano, sales minerales y nueva biomasa. La biodegradación se realiza de manera extra- y/o intracelular mediante bacterias, hongos y microorganismos, así como sus enzimas.

60 La biodegradabilidad de materiales de envase se regula de manera normativa en la norma DIN EN 13432 "Requerimientos del aprovechamiento de envases mediante compostaje y degradación biológica". Según esto se

somete el material que va a someterse a prueba a un ensayo de degradación aeróbico de acuerdo con la norma ISO 14855:1999 "Determinación de la biodegradabilidad aeróbica completa de materiales de plástico con las condiciones de compostaje controlado" y en el intervalo de como máximo seis meses debe conseguirse en comparación con una sustancia de referencia adecuada un grado de degradación de al menos el 90 %. El grado de degradación se determina a este respecto mediante el desarrollo de dióxido de carbono medido. La muestra triturada se coloca con vermiculita o compost aireado muy activo como inóculo en un recipiente equipado con alimentación de aire a 58 ± 2 °C y se registra continuamente el desarrollo de CO₂. Debido a la complejidad de aparatos existe una serie de institutos de prueba que se han especializado con respecto a la prueba y a continuación otorga un correspondiente certificado, tal como por ejemplo el OK compost de Vinçotte.

Tras finalizar la prueba resulta la velocidad de degradación D_t como:

$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} \times 100$$

A este respecto es

$(CO_2)_T$: la cantidad acumulada del dióxido de carbono formado en cada recipiente de compostaje que contiene la sustancias de prueba en gramo por recipiente;

$(CO_2)_B$: la cantidad acumulada promedio de dióxido de carbono, que se forma en los recipientes de valor en blanco, en gramo por recipiente;

$ThCO_2$: la cantidad teórica de dióxido de carbono, que puede formarse por la sustancia de prueba, en gramo por recipiente.

Además de la biodegradabilidad incluye la norma DIN EN 13432 también un ensayo para la determinación de la calidad del compost que se produce mediante la degradación. Éste no debe tener repercusiones negativas sobre el crecimiento de plantas.

Por regla general presentan los componentes biodegradables también una alta velocidad de desintegración, mientras que la desintegración de un material no apunta forzosamente a una biodegradabilidad biológica.

Debido al hecho de que aspectos ecológicos, que se refieren a la biodegradabilidad, también desempeñan para bandas adhesivas sensibles a la presión un papel cada vez más importante, se presentaron en el pasado también bandas adhesivas sensibles a la presión que usan como material de soporte láminas biodegradables. Las láminas usadas se basan con frecuencia en compuestos de poli(ácido láctico). El poli(ácido láctico), al igual que otros polímeros termoplásticos biodegradables y que se tienen en cuenta para la aplicación, es relativamente duro y frágil. Para ser adecuados para aplicaciones de lámina, deben prepararse mezclas de estos polímeros biodegradables que se tienen en consideración con polímeros más blandos, que con frecuencia no son biodegradables o pueden degradarse biológicamente mal.

Con respecto a los adhesivos sensibles a la presión están más limitadas las posibilidades. Los adhesivos sensibles a la presión son materiales amorfos con bajo punto de transición vítrea.

Los polímeros de estructura clásicos tal como caucho natural, copolímero de bloque de estireno o poliacrilatos no pueden degradarse biológicamente de acuerdo con las normas subyacentes en Europa tal como por ejemplo la norma DIN EN 13432. Lo mismo se aplica para las resinas pegajosas habituales tales como derivados de colofonio, resinas de hidrocarburo o resinas terpeno-fenólicas. Los adhesivos sensibles a la presión de silicona se separan completamente debido a su excelente estabilidad frente al envejecimiento. El criterio para una biodegradabilidad es habitualmente la presencia de heteroátomos en la cadena principal de carbono. Un enlace químico entre un átomo de carbono y un heteroátomo tal como por ejemplo oxígeno o nitrógeno es más inestable y con ello una biodegradación es más fácilmente accesible que un enlace entre dos átomos de carbono.

Debido a estos hechos se ofrecen adhesivos sensibles a la presión de poliéster para correspondientes aplicaciones. Los adhesivos sensibles a la presión de poliéster tienen sin embargo con frecuencia el inconveniente de que la fuerza adhesiva de estos sistemas adhesivos se encuentra en nivel relativamente bajo. La adición de agentes de pegajosidad compatibles habituales, tal como por ejemplo resinas adhesivas, si bien proporcionaría en este caso por un lado remedio, por otro lado sin embargo iría a costa de la biodegradabilidad. Además es el anclaje de adhesivos sensibles a la presión de poliéster sobre muchos sustratos con frecuencia demasiado débil, de modo que se observan con correspondiente carga de las bandas adhesivas las denominadas fracturas de anclaje.

En el documento JP 2007 070 422 A1 se describe un adhesivo sensible a la presión biodegradable a base de un poliésterpoliuretano, que sin embargo tiene el inconveniente de poder fundirse. Con adhesivos sensibles a la presión que pueden fundirse no pueden conseguirse en principio buenas adhesividades a temperaturas más altas.

Por el documento JP 63 189 486 A se conoce un adhesivo sensible a la presión que cura con humedad a base de una poliesterpoliuretano. Los adhesivos sensibles a la presión que curan con humedad son problemáticos para su uso en bandas adhesivas, dado que es necesaria una protección eficaz frente a la entrada de humedad antes de la aplicación.

En el documento JP 08 157 798 A se propone hacer reaccionar un policaprolactona-diol líquido y un ácido dicarboxílico con di- o poliisocianatos para dar un adhesivo sensible a la presión. El sistema reactivo descrito es en primer lugar líquido. Solo después de que se haya producido el adhesivo sensible a la presión mediante la reacción química descrita, se produce una solidificación. Los sistemas reactivos líquidos tienen, en cuanto a un revestimiento continuo que por regla general representa la etapa de procedimiento central de una fabricación de banda adhesiva habitual, el inconveniente de que no pueden desarrollarse en este estado o al menos no con espesor de capa constante sobre un material de soporte, en particular no cuando se trata de espesores de capa altos.

El objetivo de la invención es facilitar cintas de protección de superficie que puedan separarse de las superficies que van a protegerse fácilmente y en gran parte de manera libre de residuos. Para ello es necesario que la masa adhesiva sea por un lado suficientemente cohesiva, por otro lado debe conseguirse un buen anclaje de la masa sobre el soporte. La afinidad necesaria para ello de una masa adhesiva a un soporte puede determinarse por ejemplo mediante una medición de la fuerza adhesiva inmediata de la masa adhesiva sobre el soporte. Las bandas adhesivas deben ser además en gran parte biodegradables. Además, las bandas adhesivas deben presentar propiedades mecánicas habituales.

Para solucionar el objetivo prevé la invención una banda adhesiva que se basa en un material de soporte biodegradable y una masa adhesiva sensible a la presión a base de un prepolímero de poliesterpoliuretano lineal. Un primer y general objeto de la invención es por consiguiente una banda adhesiva para la protección de superficies, que comprende

- una masa adhesiva sensible a la presión H, que contiene al menos el 60 % en peso al menos de un poliuretano P, que puede obtenerse mediante reticulación química de un prepolímero de poliuretano, que por su parte puede obtenerse mediante reacción química de
 - a) uno o varios poliester-poliolios alifáticos A con una funcionalidad hidroxil de 1,8 a 2 inclusive y un peso molecular promediado en número igual/superior a 1000 g/mol;
 - b) uno o varios compuestos B con una funcionalidad hidroxil de 1,8 a 2 inclusive y un peso molecular promediado en número inferior a 1000 g/mol;
 - c) uno o varios diisocianatos alifáticos C;

en la que la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxil de las sustancias participantes en la reacción química para la construcción del prepolímero de poliuretano es superior/igual a 0,4 e inferior a 1; y
- un soporte biodegradable.

Ha resultado sorprendente que las bandas adhesivas de acuerdo con la invención desarrollan de manera comparativamente rápida fuerzas de anclaje fuertes de la masa adhesiva sobre los materiales de soporte. Esto permite por un lado usar las bandas adhesivas rápidamente tras la producción sin mayor gasto de almacenamiento, por otro lado se posibilita que las bandas adhesivas puedan separarse de las superficies que van a protegerse con bajo residuo o bien de manera libre de residuos.

El peso molecular promediado en número de los poliester-poliolios A asciende preferentemente a más de 1500 g/mol y de manera especialmente preferente a más de 2000 g/mol.

Por la funcionalidad hidroxil se entiende el número de los grupos hidroxil por molécula de un poliol. Ésta se calcula en este documento con respecto al peso molecular promedio promediado en número del respectivo poliol y según la siguiente fórmula:

$$f = M_n[\text{g/mol}] \times \text{OHZ}[\text{mmol de OH/kg}]/10^6$$

f es la funcionalidad hidroxil. M_n es el peso molecular promedio promediado en número del respectivo poliol en la unidad [g/mol] y OHZ es el índice de hidroxilo del poliol en la unidad [mmol de OH / kg].

El índice de hidroxilo es una medida del contenido en grupos hidroxil en un poliol. La determinación del índice de hidroxilo se realiza según la norma DIN 53240. Según este procedimiento se indica el índice de hidroxilo (OHZ) en la unidad [mg de KOH/g]. Éste corresponde a la cantidad de KOH en [mg], que es equivalente a la cantidad de ácido acético unida durante la acetilación de 1 g de poliol. Para fines de simplificación de los cálculos de formulación se convierte el índice de hidroxilo en este documento en la unidad [mmol de OH/kg].

Se prefieren especialmente los diisocianatos C seleccionados del grupo que está constituido por isoforondiisocianato, 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano y hexano-1,6-diisocianato.

5 Preferentemente discurre la reacción química, mediante la cual puede obtenerse el prepolímero de poliuretano, en presencia al menos de un catalizador o mezcla de catalizadores, que contiene carboxilato de bismuto o derivado de carboxilato de bismuto, cuyo uso para acelerar las reacciones de poliuretano se conoce básicamente. Un catalizador de este tipo controla las propiedades adhesivas sensibles a la presión del poliuretano P que va a prepararse a partir del prepolímero considerablemente de manera que se consigue una selectividad específica de superficie de las propiedades adhesivas sensibles a la presión. Ejemplos de correspondientes catalizadores son trisdodecanoato de bismuto, trisdecanoato de bismuto, trisneodecanoato de bismuto, trisoctanoato de bismuto, trisisooctanoato de bismuto, trishexanoato de bismuto, trispentanoato de bismuto, trisbutanoato de bismuto, trispropanoato de bismuto y trisacetato de bismuto.

15 Sin embargo pueden usarse también otros catalizadores conocidos tal como por ejemplo aminas terciarias o compuestos de organoestaño.

20 La relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxilo de las sustancias participantes en la reacción química para la construcción del prepolímero de poliuretano es preferentemente superior/igual a 0,7 e inferior a 1; mucho más preferentemente superior/igual a 0,7 e inferior/igual a 0,95; de manera especialmente preferente superior/igual a 0,75 e inferior/igual a 0,9. La expresión "sustancias participantes en la reacción química" designa de acuerdo con la invención todos los reactivos que se llevan a contacto entre sí para fines de la reacción química pretendida, independientemente de si las moléculas de las respectivas sustancias reaccionan realmente de manera completa o solo en parte.

25 Preferentemente, la relación de cantidad de sustancia de la suma o bien de la totalidad de los compuestos B con respecto a la suma o bien a la totalidad de los poliéster-poliolios A asciende a de 0,30 a 2,33; de manera especialmente preferente a de 0,45 a 1,5 y en particular a de 0,5 a 1.

30 El poliuretano P, en el que se basa la masa adhesiva sensible a la presión H de la banda adhesiva de acuerdo con la invención, puede biodegradarse muy bien. Debido a las altas proporciones de estructura lineal podría esperarse que el poliuretano no presentara en absoluto o presentara al menos propiedades adhesivas sensibles a la presión solo débilmente pronunciadas. Sin embargo se ha mostrado sorprendentemente que el poliuretano presenta propiedades adhesivas sensibles a la presión muy buenas a través de un amplio intervalo.

35 Preferentemente se realiza la reticulación química para la obtención del poliuretano P con al menos un poliisocianato D con tres o más grupos isocianato. La relación de la suma de los grupos isocianato de todos los poliisocianatos C y D con respecto a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes A y B asciende preferentemente a de 0,95 a 1,05.

40 La reticulación química para la obtención del poliuretano P puede realizarse de manera libre de disolventes – o sea en la masa fundida –, en un disolvente orgánico o en dispersión acuosa. En los dos últimos casos se encuentran tanto el prepolímero de poliuretano como también el agente reticulador, preferentemente por tanto el/los poliisocianato(s) D, disueltos en un disolvente orgánico o bien dispersados en agua. Para poder dispersar mejor el prepolímero en agua, proporciona – tal como se conoce en el estado de la técnica – preferentemente el ácido dimetilolpropiónico o una sustancia de estructura similar al menos una parte del (de los) compuesto(s) B, pudiéndose conducir – tal como se conoce igualmente en el estado de la técnica – la reacción para la construcción del prepolímero sin más de modo que reaccionen solo los grupos OH, sin embargo permaneciendo sin participar la función carboxi.

50 La masa adhesiva sensible a la presión H de la banda adhesiva de acuerdo con la invención contiene el poliuretano/los poliuretanos P preferentemente en al menos el 70 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 80 % en peso, en particular en al menos el 90 % en peso, de manera muy especialmente preferente en al menos el 95 % en peso, por ejemplo en al menos el 97 % en peso. De la manera más preferente está constituida la masa adhesiva sensible a la presión H por uno o varios poliuretanos P. Una ventaja de esta masa adhesiva sensible a la presión es que puede biodegradarse – al menos en gran parte – en el medio acuoso y puede desintegrarse en un compost normalizado.

60 Tal como se ha expuesto ya, el poliuretano P es por sí solo adhesivo de manera sensible a la presión. Mediante conducción dirigida de las reacciones para la construcción y para la reticulación del prepolímero de poliuretano pueden ajustarse las propiedades adhesivas sensibles a la presión del poliuretano en un amplio intervalo. Para el ajuste de las propiedades de la masa adhesiva sensible a la presión H puede mezclarse el poliuretano con uno o varios aditivos tal como agentes de pegajosidad (resinas adhesivas), plastificantes y/o agentes protectores frente al envejecimiento.

65 Preferentemente, la masa adhesiva sensible a la presión H de la banda adhesiva de acuerdo con la invención sin embargo está libre de agentes de pegajosidad (resinas adhesivas) y plastificantes, de manera especialmente

preferente libre de agentes de pegajosidad (resinas adhesivas), plastificantes y/o agentes protectores frente al envejecimiento y en particular libre de cualquier aditivo. Los residuos causados por la producción o de otra manera de cualquier sustancia, que resultan esencialmente de una separación no completa, así como contenidos en sustancia en el intervalo de una concentración omnipresente son según esto insignificantes.

Por la denominación "resina adhesiva", en inglés "*tackifier resins*", entiende el experto una sustancia a base de resina que eleva la pegajosidad. Los agentes de pegajosidad son por ejemplo resinas de hidrocarburo (por ejemplo polímeros a base de monómeros C₅ o C₉ insaturados), resinas terpeno-fenólicas, resinas de politerpeno a base de α-pineno y/o β-pineno y/o δ-limoneno, resinas aromáticas tal como resinas de cumarona-indeno o resinas a base de estireno o α-metilestireno así como colofonio y sus productos secundarios, por ejemplo resinas desproporcionadas, dimerizadas o esterificadas, por ejemplo productos de reacción con glicol, glicerina o pentaeritritol. Preferentemente se usan resinas naturales tales como resinas de colofonio y sus derivados.

La adición de agentes de pegajosidad en cantidades insignificantes de hasta un 1 % en peso es posible, sin que se pierda la biodegradabilidad de la masa adhesiva sensible a la presión. En caso de cantidades más grandes, que se añaden a la masa, es posible sin embargo que no se dé más su biodegradabilidad. Preferentemente por tanto se prescinde de agentes de pegajosidad.

Los plastificantes que pueden mezclarse adecuados son por ejemplo aceites minerales alifáticos y aromáticos, polietilen- y polipropilenglicol, di- o poli-ésteres del ácido ftálico, ácido cítrico, ácido trimelítico o ácido adípico, cauchos líquidos (por ejemplo cauchos de nitrilo o poliisopreno de bajo peso molecular), polímeros líquidos de buteno y/o isobuteno, ésteres de ácido acrílico, poliviniléteres, resinas líquidas y blandas a base de materias primas de resinas adhesivas, lanolina y otras ceras o siliconas líquidas. De manera especialmente preferente se usan plastificantes de materias primas renovables, tal como por ejemplo el polioxitrimetilenglicol de base biológica Cerenol® de DuPont, aceites vegetales, preferentemente aceites vegetales refinados tal como por ejemplo aceite de colza y aceite de soja, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos o aceites vegetales epoxidados, por ejemplo aceite de soja epoxidado.

En particular se usan plastificantes biodegradables, preferentemente di- o poli-ésteres del ácido cítrico o del ácido adípico.

Más preferentemente se usa el plastificante, en particular aquél biodegradable, en cantidades de hasta el 10 % en peso (con respecto a la masa adhesiva sensible a la presión), de manera especialmente preferente en cantidades de hasta el 5 % en peso (con respecto a la masa adhesiva sensible a la presión), de manera muy especialmente preferente en cantidades de hasta el 2,5 % en peso (con respecto a la masa adhesiva sensible a la presión). Tal como en el caso de los agentes de pegajosidad es posible la adición de los respectivos plastificantes en cantidades insignificantes de hasta un 1 % en peso, sin que se pierda la biodegradabilidad de la masa adhesiva sensible a la presión. También en este caso se aplica que en caso de cantidades más grandes que se añaden a la masa, es posible que ya no se dé su biodegradabilidad.

Preferentemente se prescinde por tanto de plastificantes o se usan plastificantes biodegradables.

Otros posibles aditivos en la masa adhesiva sensible a la presión H son cargas, por ejemplo fibras, hollín, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microbalones, microesferas de otros materiales, ácido silícico, silicatos, nanopartículas, harina de madera, almidón y compuestos de almidón y otras cargas de base biológica; agentes de preparación de mezcla y/o agentes protectores frente al envejecimiento, estos últimos por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios, por ejemplo fenoles estéricamente impedidos tales como Irganox 1010 y de manera especialmente preferente tocoferol (vitamina E). También pueden usarse agentes fotoprotectores.

En el caso de los aditivos se aplica lo dicho ya con los agentes de pegajosidad y plastificantes: en cantidades insignificantes de hasta el 1 % en peso es posible la adición también de cargas que pueden degradarse biológicamente, sin que se altere esencialmente la biodegradabilidad de la masa H. En caso de cantidades más grandes que se añaden al poliuretano P, es posible que la masa adhesiva sensible a la presión ya no sea suficientemente biodegradable. Preferentemente se prescinde por tanto de cargas, en particular de cargas no biodegradables. Por el contrario, las cargas biodegradables pueden usarse también en cantidades más grandes.

Preferentemente contiene el soporte biodegradable al menos un poliéster PolEs, que se atribuye en al menos el 95 % en mol a una composición de monómeros MonZ que está constituida por

- al menos un alcanodiol C₂ a C₁₂ y
- al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que está constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α-cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasílico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido diglicólico, ácido oxalacético, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido tereftálico o

que es una policaprolactona.

De manera especialmente preferente está constituida la composición de monómeros MonZ por butanodiol y al menos un ácido dicarboxílico, que se selecciona del grupo que está constituido por ácido adípico, ácido tereftálico y ácido succínico.

Preferentemente, el soporte biodegradable de la banda adhesiva de acuerdo con la invención contiene el poliéster PolEs en total en al menos el 40 % en peso, con respecto al peso total del soporte biodegradable. El soporte biodegradable puede contener además por ejemplo cargas. Preferentemente, el soporte biodegradable contiene hasta el 60 % en peso de una carga o varias cargas, que se seleccionan del grupo que está constituido por fibras, hollín, óxido de cinc, dióxido de titanio; carbonato de calcio, en particular creta; esferas de vidrio macizas o huecas, microbalones, microesferas de otros materiales, ácido silícico, silicatos, nanopartículas, harina de madera, almidón y compuestos de almidón, poli(ácidos lácticos) y polihidroxicanoatos. De manera especialmente preferente, el soporte biodegradable contiene hasta el 60 % en peso al menos de una carga seleccionada del grupo que está constituido por poli(ácidos lácticos) y polihidroxicanoatos.

De manera especialmente preferente, el soporte biodegradable está constituido en al menos el 95 % en peso, en particular en al menos el 98 % en peso, de manera muy especialmente preferente en el 100 % en peso, en cada caso con respecto al peso total del soporte biodegradable, por poli(succinato de butileno), un copolímero de butanodiol-ácido adípico-ácido tereftálico o una combinación de un copolímero de butanodiol-ácido adípico-ácido tereftálico y poli(ácido láctico). El soporte biodegradable es de acuerdo con la invención preferentemente una lámina.

El soporte biodegradable puede contener aditivos, por ejemplo las sustancias de adición habituales en la técnica de plásticos tales como estabilizadores; agentes de nucleación; agentes de deslizamiento y de separación tal como estearatos (en particular estearato de calcio); ablandadores (plastificantes) tal como por ejemplo ésteres de ácido cítrico (en particular citrato de acetil-tributilo), ésteres de ácido glicérico tal como triacetilglicerol o derivados de etilenglicol, tensioactivos tales como polisorbatos, palmitatos o lauratos; ceras tales como por ejemplo amida de ácidos erúrico, amida de ácido esteárico o behenamida, cera de abejas o éster de cera de abejas; agentes antiestáticos, absorbedores UV; estabilizadores UV; agentes antiniebla o colorantes. Los aditivos están contenidos preferentemente en concentraciones del 0 % al 5 % en peso, en particular del 0,1 % al 2 % en peso, con respecto al peso total del soporte biodegradable.

El soporte puede estar dotado en uno o en los dos lados de una masa adhesiva sensible a la presión. En el caso de una dotación en los dos lados de masa adhesiva sensible a la presión es preferentemente la segunda masa adhesiva sensible a la presión igualmente una masa adhesiva sensible a la presión H. En particular está constituida la masa adhesiva sensible a la presión o bien están constituidas las masas adhesivas sensibles a la presión por uno o varios poliuretanos P.

La banda adhesiva de acuerdo con la invención se forma preferentemente de manera que sobre el soporte se aplique parcial o completamente la masa adhesiva sensible a la presión. El revestimiento puede realizarse también en forma de una o varias tiras en dirección longitudinal (dirección de la máquina), eventualmente en dirección transversal, sin embargo éste es en particular completo. Además puede aplicarse la masa adhesiva sensible a la presión en forma de punto de red por medio de serigrafía, pudiendo ser los puntos de adhesivo también de distinto tamaño y/o pudiendo estar distribuidos de manera distinta, mediante impresión en huecograbado en almas coherentes en dirección longitudinal y transversal, mediante fotograbado a media tinta o mediante impresión flexográfica. La masa adhesiva sensible a la presión puede encontrarse en forma de calota (fabricada mediante serigrafía) o también en otro patrón tal como retícula, tira, líneas en zigzag. Además puede aplicarse ésta por ejemplo también por pulverización, lo que da como resultado un imagen de aplicación irregular.

La aplicación de materia (espesor de revestimiento) de la masa adhesiva sensible a la presión se encuentra preferentemente entre 10 y 200 g/m², mucho más preferentemente entre 15 y 75 g/m² y de manera especialmente preferente entre 20 y 50 g/m².

Es ventajoso el uso de agente adhesivo, una denominada capa de imprimación, entre el material de soporte y la masa adhesiva sensible a la presión o una pretratamiento físico de la superficie de soporte para la mejora de la adherencia de la masa adhesiva sobre el material de soporte. La aplicación descrita anteriormente de la masa adhesiva sensible a la presión sobre el soporte comprende también la aplicación sobre un soporte dotado de una capa de imprimación.

Como imprimación pueden usarse los sistemas de agentes de dispersión y disolventes conocidos, por ejemplo aquéllos a base de caucho que contiene isopreno o butadieno, caucho de acrilato, caucho de polivinilo, de polivinilideno y/o ciclocaucho. Los isocianatos o resinas epoxi como aditivos mejoran la adherencia y elevan en parte también ventajosamente la resistencia al cizallamiento del adhesivo sensible a la presión. El agente adhesivo puede aplicarse igualmente por medio de una capa de coextrusión sobre la lamina de soporte. Por el aspecto de la biodegradabilidad de la banda adhesiva de acuerdo con la invención se usa preferentemente una imprimación biodegradable al menos parcialmente. De manera especialmente preferente no se usa ninguna imprimación. En las

bandas adhesivas de acuerdo con la invención es suficiente la fuerza de anclaje que puede conseguirse entre la masa adhesiva y el soporte por regla general, de modo que ventajosamente puede prescindirse de una imprimación.

5 Eventualmente se recurre a procedimientos físicos para el tratamiento de superficies, por ejemplo a flameado, corona y plasma.

Además puede someterse el material de soporte en el lado trasero o lado delantero, o sea de manera opuesta al lado del adhesivo, a un tratamiento o revestimiento físico anti-adhesivo, en particular puede estar dotado de un agente separador o agente de desmoldeo (eventualmente mezclado con otros polímeros).

10 Ejemplos de capas separadoras o – designado de manera sinónima – de desmoldeo son aquéllos de compuestos de estearilo (por ejemplo carbamato de polivinilestearilo, compuestos de estearilo de metales de transición tales como Cr o Zr, ureas de polietilenimina y estearilisocianato) o polisiloxanos. El término “estearilo” representa como sinónimo todos los alquilo o alquencilos de cadena lineal o ramificados con un número de C de al menos 10, tal como
15 por ejemplo octadecilo.

Los agentes de separación adecuados comprenden además sistemas de desmoldeo tensioactivos a base de grupos alquilo de cadena larga tal como estearilsulfosuccinatos o estearilsulfosuccinamatos, sin embargo también polímeros que se seleccionan del grupo que está constituido por carbamatos de polivinilestearilo, por ejemplo Escoat 20 de la empresa Mayzo, polietileniminstearilcarbamidias, complejos de cromo de ácidos grasos C₁₄ a C₂₈ y copolímeros de estearilo, tal como se describen por ejemplo en el documento DE 28 45541 A. Igualmente son adecuados agentes de separación a base de polímeros de acrílo con grupos alquilo perfluorados, siliconas, por ejemplo a base de poli(dimetil-siloxanos), y compuestos de fluorosilicona.

25 Además puede tratarse el material de soporte previamente o bien posteriormente. Los tratamientos previos habituales son hidrofobización, los tratamientos posteriores habituales son calandrado, recocado, laminación, punzonado y cubrición.

30 La banda adhesiva puede estar laminada con una lámina separadora habitual en el comercio o bien un papel separador, que está constituida o bien constituido por un material base de polietileno, polipropileno, poliéster o papel, que está revestido en uno o los dos lados con polisiloxano. Una estructura de este tipo se designa de manera múltiple también como revestimiento de separación y no es parte constituyente de la banda adhesiva de acuerdo con la invención.

35 La fabricación de la banda adhesiva de acuerdo con la invención puede realizarse mediante procedimientos de revestimiento habituales, conocidos por el experto. Según esto puede aplicarse por revestimiento el poliuretano P (o bien pueden aplicarse por revestimiento los poliuretanos P), eventualmente incluyendo los aditivos, disueltos en un disolvente adecuado por medio de, por ejemplo, aplicación por rodillos reticulados, revestimiento por rasquetas de coma, revestimientos por múltiples rodillos o en un procedimiento de impresión sobre el soporte y a continuación
40 puede separarse el disolvente en un canal u horno seco. Como alternativa puede realizarse el revestimiento del soporte también en un procedimiento libre de disolventes. Para ello se prepara el poliuretano en una prensa extrusora. En la prensa extrusora puede realizarse otras etapas del procedimiento tal como el mezclado con los aditivos descritos, filtración o una desgasificación. La masa fundida se aplica por revestimiento entonces por medio de una boquilla de ranura ancha sobre el soporte.

45 La banda adhesiva de acuerdo con la invención tiene preferentemente una fuerza adhesiva sobre una base de acero de al menos 0,1 N/cm y una deformación por cizallamiento de como máximo 500 µm con una aplicación de materia de 25 g/m². Estos valores se consiguen preferentemente también tras un almacenamiento de 3 meses a 23 °C, 40 °C o 70 °C.

50 La expresión general “banda adhesiva” comprende en el sentido de esta invención todas las estructuras planas tal como láminas o secciones de lámina extendidas en dos dimensiones, bandas con longitud extendida y anchura limitada, secciones de banda, piezas estampadas, etiquetas y similares. La banda adhesiva puede facilitarse en longitudes fijas tal como por ejemplo como productos al metro o sin embargo como productos sinfín sobre rodillos (espiral de Arquímedes).

Ejemplos:

60 El prepolímero de poliuretano se preparó, pesándose en primer lugar el poliéster-poliol/los poliéster-poliolios A y mezclándolos en una mezcladora de laboratorio habitual que puede calentarse y evacuarse (por ejemplo de la empresa PC Laborsystem) a vacío a una temperatura de 70 °C aprox. durante dos horas. Después se añadió/se añadieron el diol/los dioles B y se mezclaron durante 20 minutos sin vacío. A continuación se añadieron eventualmente las materias restantes de manera correspondiente a las relaciones de cantidad indicadas en los ejemplos y se mezclaron durante 20 minutos. Por último se realizó la adición del al menos un diisocianato C, que se
65 mezcló de manera homogénea durante 20 minutos. La mezcla que reacciona de manera química se almacenó para la completitud de la reacción durante 7 días a 40 °C en un armario térmico.

Para la reticulación se disolvió el prepolímero de poliuretano preparado en primer lugar en acetona. Por 100 g de prepolímero se añadieron siempre 25 g de acetona. Se reticuló con Desmodur® N3300 (poliisocianato D).

5 Tras la adición de Desmodur® N3300 al prepolímero de poliuretano disuelto en acetona se agitó la mezcla durante 5 minutos. A continuación se aplicó mediante revestimiento la mezcla que reacciona de manera química durante la fase de reacción en una mesa extendedora de laboratorio habitual en el comercio (por ejemplo de la empresa SMO (Sondermaschinen Oschersleben GmbH)) con ayuda de una cuchilla extendedora sobre una lámina de PET corroída con ácido tricloroacético de 23 µm de espesor. La acetona se evaporó a 60 °C en un armario de secado de aire de circulación durante 10 minutos. La anchura de hueco durante el revestimiento se ajustó de modo que tras la evaporación del disolvente se obtuvo una película adhesiva de manera sensible a la presión de 25 µm (que corresponde a aprox. 25 g/m²) de espesor. A continuación se cubrieron las cintas liberadas del disolvente con lámina de PET siliconada y se almacenaron para la completitud de la reacción durante 7 días a 40 °C en un armario térmico.

15 En la tabla 1 están mencionadas las materias usadas para la preparación de los prepolímeros y de los poliuretanos reticulados. Las materias primas mencionadas pueden obtenerse todas libremente en el comercio.

Nombre comercial	Denominación química/descripción	Peso molecular promediado en número M _n	Índice de OH o NCO (mmol de OH/kg o bien mmol de NCO/kg)	Funcionalidad (f)	Fabricante/ suministrador
Dioles					
Capa 2043 ®	policaprolactona-diol, base: 1,4-butanodiol (iniciador), caprolactona	400	4991	2	Perstorp
Desmophen1652®	poliester-diol a base de 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, ácido adípico	2120	941	2	Bayer
MP Diol ®	2-metil-1,3-propanodiol (n.º CAS: 2163-42-0)	90,12	22193	2	Lyondel
Catalizador					
Coscat 83 ®	Trisneodecanoato de bismuto, n.º CAS: 34364-26-6				Caschem
Isocianatos					
IPDI	isoforondiisocianato (n.º CAS: 4098-71-9)	222,28	8998	2	Sigma-Aldrich
Desmodur N3300 ®	Trímero de HDI con proporciones funcionales más altas	aprox. 680	5190	aprox. 3,4	Bayer

Tabla 1: Materiales usados para la preparación de las muestras a modo de ejemplo

20 Adición a la tabla 1:

Bester 15: poliester-poliol ramificado a base de glicol/ácido adípico; índice de OH: 1053 mmol de OH/kg; funcionalidad 3, M_w aprox. 3100 g/mol

25 Procedimientos de prueba

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

30 Los siguientes procedimientos de prueba se usaron para caracterizar las materias de partida así como las muestras preparadas según el procedimiento descrito.

35 Peso molecular M_n

La determinación de los pesos moleculares promedio promediados en número M_n se realiza de acuerdo con la invención por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Como eluyente se usa THF (tetrahidrofurano) con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. Las mediciones se realizan a 25 °C. Como columna previa se usa PSS-SDV, 5 µm, 10³ Å (10-7 m), DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usan las columnas PSS-SDV, 5 µm, 10³

así como 10^5 y 10^6 con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de la muestra asciende a 4 g/l, la cantidad de flujo a 1,0 ml por minuto. Se mide frente a patrones de PMMA.

Índice de hidroxilo

5 La determinación de los índices de hidroxilo se realiza según la norma DIN 53240. Según este procedimiento se indica el índice de hidroxilo (OHZ) en la unidad [mg de KOH/g]. Para el fin de la simplificación de los cálculos de formulación en los ejemplos expuestos se convirtieron los índices de hidroxilo en la unidad [mmol de OH/kg]. Esto se realizó según la siguiente fórmula:

$$10 \quad \text{OHZ [mmol de OH/kg]} = \text{OHZ [mg de KOH/g]} \times 1000/56,1.$$

56, 1 es a este respecto la masa molar de KOH.

15 Funcionalidad hidroxilo (f)

La funcionalidad hidroxilo (f) se calcula a partir del peso molecular promedio, promediado en número M_n y el índice de OH (OHZ) según la siguiente ecuación:

$$20 \quad f = M_n[\text{g/mol}] \times \text{OHZ}[\text{mmol de OH/kg}]/10^6.$$

Tensión superficial

25 La tensión superficial se midió con tintas de ensayo especiales de la empresa Ahlbrandt (Lauterbach, Alemania) según la norma DIN ISO 8296. Se midió en dos etapas en el intervalo de 30 a 72 mN/m.

Modificación de la longitud (estabilidad térmica)

30 Sobre una tira (20 cm de longitud) de la respectiva lámina de soporte se trazaron por medio de un rotulador de láminas y regla a una distancia de 10 mm dos líneas paralelas. Éstas se encontraban o bien en dirección de la máquina (md) o de manera perpendicular (cd) a la misma. A continuación se fijó la lámina sin tracción y sin tensión sobre una base y a continuación se almacenó durante 5 min a la temperatura indicada en cada caso en un horno de ventilación forzada. Después del enfriamiento de la lámina se midió de nuevo la distancia de las líneas trazadas previamente (L_1) y se calculó la modificación de la longitud porcentual tal como sigue:

$$35 \quad L = \left(1 - \frac{L_1}{10 \text{ mm}}\right) \times 100$$

Una modificación de la longitud negativa significa por consiguiente una contracción de la lámina, un signo positivo una dilatación.

40 Fuerza adhesiva inmediata

45 La prueba de la fuerza adhesiva inicial de las distintas masas adhesivas sensibles a la presión sobre los respectivos materiales de soporte se realizó de acuerdo con PSTC-1. Las masas adhesivas sensibles a la presión se aplicaron – tal como se ha descrito ya anteriormente – en primer lugar con un peso de aplicación de 25 g/m^2 sobre una lámina de PET corroída con ácido tricloroacético de $23 \mu\text{m}$ de espesor y se almacenaron. Una tira de 2 cm de ancho de la banda adhesiva sensible a la presión, que está constituida por la lámina de PET y la película adhesiva de manera sensible a la presión aplicada sobre la misma (25 g/m^2), se adhirió sobre la correspondiente lámina de soporte mediante doble arrollado cinco veces por medio de un rodillo de 5 kg. La lámina se fijó y la tira autoadhesiva se retiró por su extremo libre por medio de una máquina de prueba de tracción con un ángulo de pelado de 90° con una velocidad de 300 mm/min. La fuerza necesaria para ello se determinó. Los resultados de medición se promediaron a través de tres mediciones y se indicaron normalizados con respecto a la anchura de la tira en N/cm.

55 Determinación de la biodegradabilidad

La biodegradabilidad mediante compostaje se determinó según la norma DIN EN 13432. A este respecto se trata de una prueba química, en la que dentro de la duración de la prueba de seis meses debe conseguirse un grado de degradación del 90 % con respecto a una sustancia de referencia en presencia de microorganismos u hongos. A este respecto se han definido de manera exacta las condiciones (temperatura, contenido en oxígeno y en humedad). 60 La degradación debe realizarse para dar agua, dióxido de carbono y biomasa. Sigue un estudio químico y evaluación de la calidad del compost.

Igualmente se realiza en el contexto de este estudio una prueba para determinar el comportamiento de desintegración. La desintegración indica la fragmentación física de un material en fragmentos muy pequeños. A este respecto deben degradarse al menos el 90 % del plástico en el intervalo de 12 semanas para dar partículas 65

inferiores a 2 mm. Solo cuando los dos ensayos se han cumplido, se considera biodegradable una materia según la norma DIN.

5 Debido al alto esfuerzo y a los altos costes que resultan de esto se realizó esta prueba solo en algunos ejemplos seleccionados.

Determinación del comportamiento de desintegración

10 En todas las muestras de prueba se realizó por separado la prueba del comportamiento de desintegración de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20200.

Esta norma describe la determinación de la capacidad de desintegración (del grado de descomposición) de polímeros con condiciones de compostaje reproducidas a escala de laboratorio.

15 Para los estudios se usó tierra de compost habitual en el comercio, en este caso la tierra de compost con la marca registrada tangocomp® de VKN-Vertriebsgesellschaft Kompostprodukte Nord mbH. La compañía de distribución está localizada en Tangstedt, Schleswig-Holstein y obtiene sus materias primas de compost de los alrededores de Hamburgo. El contenido en humedad de la tierra de compost se ajustó hasta del 55 % al 60 %. Para la determinación del contenido en humedad se secaron tres muestras de tierra de compost de 10 g cada una durante 20 horas a 120 °C y a continuación se determinó la pérdida de humedad y por consiguiente el contenido en agua de la tierra. La falta de humedad se repostó en forma de agua corriente no clorada.

25 En un vaso de PE de 250 ml se pesaron en primer lugar 50 g de la tierra de compost ajustada hasta un contenido en humedad del 60 %. Sobre esta primera capa de tierra se proporcionó a continuación una pieza de aprox. 9 cm² de tamaño de la muestra que va a someterse a estudio. Sobre la muestra se añadió entonces una segunda capa de tierra de compost de igualmente 50 g de peso. El vaso de PE se cerró con una tapa. Para la aireación del compost se dotó la tapa previamente de 3 orificios con un diámetro de en cada caso 2,0 mm. La muestra tratada así previamente se almacenó a 58 ± 2 °C durante como máximo 90 días y la pérdida de agua se compensó cada 2 a 3 días mediante adición de agua. Una vez a la semana se comprobó el avance de la descomposición de las muestras 30 mediante comprobación óptica y se documentó el tiempo hasta la descomposición completa (tiempo de desintegración).

Masa 1 (masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención)

35 El prepolímero de poliuretano 1 se compone tal como sigue:

Materia prima	Pesada inicial [g]	Cantidad de los grupos OH o bien NCO introducidos
Desmophen 1652 ®	88,7	83,6 mmol de OH
MP Diol ®	1,3	28,9 mmol de OH
Coscat 83 ®	0,1	
IPDI	9,9	89,1 mmol de NCO
Total	100,0	
NCO : OH = 0,8		

Etapas de reticulación

40 Poliuretano 1a:

Materia prima	Masa usada [g]	Cantidad de grupos OH o bien NCO introducidos (suposición de reacción de NCO completa en la preparación del prepolímero)
prepolímero de PU 1	100,0	23,4 mmol de OH
acetona	25,0	
Desmodur N 3300 ®	4,0	20,8 mmol de NCO
NCO : OH = 0,89.		

Masa 2 (masa adhesiva sensible a la presión no de acuerdo con la invención)

45 El prepolímero de poliuretano 2 se compone tal como sigue:

Materia prima	Pesada inicial [g]	Cantidad de los grupos OH o bien NCO introducidos
Bester 15	50,4	53,1 mmol de OH
MP Diol ®	4,8	106,1 mmol de OH
Capa 2043	21,3	106,1 mmol de OH

ES 2 681 289 T3

Coscat 83 ®	0,1	
IPDI	23,4	212,2 mmol de NCO
Total	100,0	
NCO : OH = 0,8		

Etapa de reticulación:

Poliuretano 2a:

5

Materia prima	Masa usada [g]	Cantidad de grupos OH o bien NCO introducidos (suposición de reacción de NCO completa en la preparación del prepolímero)
Prepolímero de PU 2	100,0	53,05 mmol de OH
acetona	25,0	
Desmodur N 3300 ®	9,2	47,8 mmol de NCO
NCO : OH = 0,9.		

Como láminas de soporte se usaron los siguiente materiales:

10

Película de ecovio® F C2331 de 30 µm (empresa BASF, a continuación ecovio®)

Lámina de polietileno (PE) de 19 µm

Lámina de poli(succinato de butileno) (PBS) de 40 µm

15

Resultados

Tensión superficial [mN/m]	Dosis de corona [Wmin/m ²]	ecovio® 30 µm	PE (19 µm)	PBS
	0	36	38	44
	20	36	38	56
	30	38	38	56
	40	38	38	56
	50	42	44	58
	60	44	44	60
	70	48	44	60

Estabilidad térmica (modificación de la longitud [%])	Temperatura (dirección)	ecovio® 30 mm	PE (19 mm)	PBS
	100 °C (cd)	0,7	0,7	0,0
	100 °C (md)	-0,7	-1,4	0,0
	110 °C (cd)	0,7	1,3	-0,3
	110 °C (md)	-2,7	-2,7	-0,2
	120 °C (cd)	-0,4	3,0	-1,1
	120 °C (md)	-3,0	-4,9	-1,8

Fuerza adhesiva inmediata	Poliuretano 1a	Poliuretano 2a	Masa adhesiva sensible a la presión de poliacrilato
PBS	0,7	0,05	0,09
PE	0,03	no determinado	no determinado
ecovio®	0,27	0,03	no determinado

20 El poliacrilato de la masa adhesiva sensible a la presión de poliacrilato presentaba la siguiente composición de monómeros:

25

Ácido acrílico	0,7 % en peso
Acrilato de n-butilo	34,7 % en peso
Acrilato de 2-etilhexilo	34,6 % en peso.

La masa contenía el poliacrilato y el 30 % en peso de una resina terpeno-fenólica.

Las siguientes combinaciones de masa adhesiva y soporte dieron como resultado una banda adhesiva biodegradable y que puede desintegrarse de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente:

5

PBS - poliuretano 1a

PBS - poliuretano 2a

ecovio® - poliuretano 1a

ecovio® - poliuretano 2a.

10

REIVINDICACIONES

1. Banda adhesiva para la protección de superficies, que comprende

5 - una masa adhesiva sensible a la presión H, que contiene al menos el 60 % en peso al menos de un poliuretano P, que puede obtenerse mediante reticulación química de un prepolímero de poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción química de

10 a) uno o varios poliéster-poliolios alifáticos A con una funcionalidad hidroxil de 1,8 a 2 inclusive y un peso molecular promediado en número igual/superior a 1000 g/mol;
 b) uno o varios compuestos B con una funcionalidad hidroxil de 1,8 a 2 inclusive y un peso molecular promediado en número inferior a 1000 g/mol;
 c) uno o varios diisocianatos alifáticos C;

15 en la que la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxil de las sustancias participantes en la reacción química para la construcción del prepolímero es superior/igual a 0,4 e inferior a 1; y
 - un soporte biodegradable.

20 2. Banda adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la relación del número total de los grupos isocianato con respecto al número total de los grupos hidroxil de las sustancias participantes en la reacción química para la construcción del prepolímero es superior/igual a 0,75 e inferior a 1.

25 3. Banda adhesiva de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el soporte biodegradable contiene al menos un poliéster PolEs, que puede atribuirse en al menos el 95 % en mol a una composición de monómeros MonZ que está constituida por

30 - al menos un alcanodiol C_2 a C_{12} y
 - al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que está constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido 2-metilglutárico, ácido 3-metilglutárico, ácido α -cetoglutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido brasílico, ácido fumárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido subérico, ácido diglicólico, ácido oxalacético, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido tereftálico
 o que es una policaprolactona.

35 4. Banda adhesiva de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que la composición de monómeros MonZ está constituida por

40 - butanodiol y
 - al menos un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que está constituido por ácido adípico, ácido tereftálico y ácido succínico.

45 5. Banda adhesiva de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizada por que el soporte biodegradable contiene poliéster PolEs en total en al menos el 40 % en peso, con respecto al peso total del soporte biodegradable.

50 6. Banda adhesiva de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el soporte biodegradable está constituido en al menos el 95 % en peso, con respecto al peso total del soporte biodegradable, por poli(succinato de butileno), un copolímero de butanodiol-ácido adípico-ácido tereftálico o una combinación de un copolímero de butanodiol-ácido adípico-ácido tereftálico y poli(ácido láctico).

55 7. Banda adhesiva de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la reticulación química con respecto al poliuretano P se realiza mediante reacción del prepolímero de poliuretano con al menos un poliisocianato D con tres o más grupos isocianato.