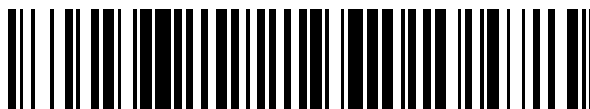


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 519**

51 Int. Cl.:

C09J 5/02	(2006.01) C08J 5/12	(2006.01)
C09J 7/10	(2008.01) C08G 18/12	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01) C08G 18/22	(2006.01)
B32B 27/16	(2006.01) C08G 18/32	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01) C09J 123/16	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01) C09J 175/08	(2006.01)
B32B 27/40	(2006.01)	
C08G 18/48	(2006.01)	
C08G 18/66	(2006.01)	
C08G 18/75	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2012 PCT/EP2012/058286**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12152714**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2012 E 12720142 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2705103**

54 Título: **Procedimiento para el aumento de las propiedades adhesivas de masas adhesivas sensibles a la presión sobre sustratos por medio de tratamiento por plasma**

30 Prioridad:

06.05.2011 DE 102011075468
06.05.2011 DE 102011075470

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHUBERT, THOMAS;
KOOPS, ARNE y
REICH, SARAH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 700 519 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

Procedimiento para el aumento de las propiedades adhesivas de masas adhesivas sensibles a la presión sobre sustratos por medio de tratamiento por plasma

La invención se refiere a un procedimiento para el aumento de las propiedades adhesivas de masas adhesivas sensibles a la presión sobre sustratos por medio de tratamiento por plasma.

Básicamente, para las masas adhesivas sensibles a la presión existe el problema de la optimización requerida simultáneamente de volumen y superficie, o sea cohesión y adhesión. En muchos casos es la debilidad de una unión adhesiva la superficie, o sea la adhesión.

Como "adhesión" se designa habitualmente el efecto físico que produce la cohesión de dos fases llevadas a contacto entre sí en su superficie límite debido a interacciones intermoleculares que se producen allí. La adhesión determina por consiguiente la adherencia de la masa adhesiva en la superficie de sustrato, que puede determinarse como pegajosidad (el denominado "tack") y como fuerza de adhesión. Para influir de manera dirigida en la adhesión de una masa adhesiva, se añaden a la masa adhesiva con frecuencia plastificantes y/o resinas que aumentan la fuerza de adhesión (los denominados "tackifier").

Una definición sencilla de la adhesión puede ser "la energía de interacción por superficie unitaria" [en mN/m], no pudiéndose medir esta debido a limitaciones experimentales tal como desconocimiento de las superficies de contacto verdaderas. Además se describe con frecuencia la energía de superficie (OFE) con componentes "polares" y "no polares". Este modelo simplificador se ha impuesto en la práctica. Se miden estas energías y sus componentes con frecuencia por medio de la medición del ángulo de contacto estático de distintos líquidos de prueba. A las tensiones superficiales de estos líquidos se asignan proporciones polares y no polares. A partir de los ángulos de contacto observados de las gotas sobre la superficie de prueba se determinan las proporciones polares y no polares de la energía de superficie. Esto puede realizarse por ejemplo según el modelo OWKR. Un procedimiento alternativo industrialmente habitual es la determinación por medio de tintas de ensayo según la norma DIN ISO 8296.

En el contexto de tales discusiones se homologan con frecuencia los términos "polar" y "de alta energía", igualmente los términos "no polares" y "de baja energía". Detrás de esto se encuentra el conocimiento de que las fuerzas dipolares polares son comparativamente intensas con respecto a las denominadas interacciones "dispersas" o no polares, que se crean sin participación de los dipolos moleculares permanentes. La base de este modelo de energía de superficie límite e interacciones de superficie límite es la idea de que los componentes polares interaccionan solo con componentes polares y los no polares solo con no polares.

Sin embargo, una superficie puede presentar también proporciones polares pequeñas o medianas en la energía de superficie, sin que la energía superficial sea "alta". Un valor de orientación puede ser que tan pronto como la proporción polar de la OFE sea mayor de 3 mN/m, ha de designarse la superficie en el sentido de esta invención como "polar". Esto corresponde aproximadamente al límite de detección inferior práctico.

Básicamente no existen límites rigurosos para los términos como de alta energía y de baja energía. Para el fin de la discusión se coloca el límite en 38 mN/m o bien 38 dyn/cm. Esto es un valor a partir del cual por ejemplo es suficiente en la mayoría de los casos la posibilidad de impresión de una superficie. Para la comparación puede considerarse la tensión superficial (= energía de superficie) de agua pura, esta se encuentra en aproximadamente 72 mN/m (entre otras cosas dependiendo de la temperatura).

En particular con respecto a sustratos de baja energía tal como PE, PP o EPDM, sin embargo también muchas lacas, existen grandes problemas en alcanzar adhesión satisfactoria, tanto en el caso de uso de masas adhesivas sensibles a la presión y otros adhesivos o revestimientos.

Igualmente se conoce que las masas adhesivas sensibles a la presión polares tales como masas de acrilato muestran como clase un comportamiento satisfactorio sobre sustratos de alta energía, sin embargo con frecuencia fallan sobre sustratos de muy baja energía. Existen otras masas, por ejemplo, a base de caucho natural o sintético, que ofrecen adhesiones mejoradas tanto sobre sustratos de baja energía como de alta energía.

Además, en particular, las masas de acrilato tienen también el típico comportamiento de la "fijación", o sea un proceso del "flujo" sobre el sustrato que dura con frecuencia días, hasta que se consigue la resistencia final de la adhesión. En la mayoría de los casos es esto un comportamiento indeseable.

Y aunque la adhesión sobre sustratos de alta energía o bien polares, tal como por ejemplo acero, se considera generalmente más bien no problemática, no puede interactuar de manera óptima ni con mucho cualquier masa adhesiva sensible a la presión. Esto se observa en que de ninguna manera cualquier masa adhesiva sensible a la presión muestra en ensayos de descascarillamiento un patrón de ruptura que falla de manera cohesiva sobre acero, lo que indica que falla la adhesión.

En este contexto se observa con frecuencia también como deseable desarrollar masas adhesivas que muestren sobre distintos sustratos un comportamiento comparable.

En particular adherir distintos sustratos entre sí (polar sobre no polar), por ejemplo en el caso de cintas adhesivas de adhesión en los dos lados, requiere la optimización justamente sobre distintos sustratos. Estos problemas podrían producirse también en la adhesión de dos sustratos con propiedades distintas en un plano (por ejemplo colocados uno junto a otro o uno sobre otro) con una cinta adhesiva de un solo lado.

En particular para el campo de las cintas adhesivas de alto rendimiento y de montaje existen cintas adhesivas sin soporte, viscoelásticas. "Sin soporte" significa en este contexto que no es necesaria ninguna capa solo para la cohesión estructural, por tanto la cinta adhesiva es suficientemente cohesiva de por sí para su uso específico. No es necesario usar una lámina de soporte o similar tal como material no tejido o tejido. También estas cintas adhesivas se basan en la mayoría de los casos en masas adhesivas de acrilato altamente reticuladas. Además, estas cintas adhesivas sensibles a la presión son en la mayoría de los casos proporcionalmente gruesas, normalmente por encima de 300 µm.

Una denominada capa de polímero viscoelástico puede considerarse como líquido muy altamente viscoso, que muestra con carga de presión el comportamiento del flujo (también denominado "deslizamiento"). Tales polímeros viscoelásticos o bien una capa de polímero de este tipo tienen en especial medida la capacidad de relajar, con acción de fuerzas lenta, las fuerzas que actúan sobre éstos: éstos pueden disipar las fuerzas en oscilaciones y/o deformaciones (que en particular también – al menos en parte - pueden ser reversibles), por consiguiente "amortiguar" las fuerzas que actúan y evitar preferentemente un destroz mecánico mediante las fuerzas que actúan, ventajosamente sin embargo al menos reducir o sin embargo al menos retrasar el momento de la producción de la destrucción. En el caso de una fuerza que actúa muy rápidamente, los polímeros viscoelásticos muestran habitualmente un comportamiento elástico, o sea el comportamiento de una deformación completamente reversible, pudiendo conducir las fuerzas que superan el poder de elasticidad de los polímeros, a una ruptura. A diferencia de esto se encuentran materiales elásticos que muestran también con acción de fuerza lenta, el comportamiento elástico descrito. Mediante adiciones por mezclado, materiales de relleno, espumación o similar pueden variarse aún fuertemente tales masas adhesivas viscoelásticas en sus propiedades.

En particular es ventajoso con frecuencia generar una espuma sintáctica. Cuando esto se realiza, por ejemplo, mediante la adición de microglobos que pueden expandirse, que expanden solo tras la adición, se habla en el contexto de esta divulgación de "espumación". Cuando en lugar de esto se añaden materiales de relleno huecos expandidos previamente o que no pueden expandirse tal como esferas huecas de vidrio, se habla en el contexto de esta divulgación de "espumación" o "relleno". Tanto "espumación" como también un "relleno" generan una espuma sintáctica.

Debido a las proporciones elásticas de la capa de polímero viscoelástico, que a su vez contribuye esencialmente en las propiedades técnicas de adhesivo de cintas adhesivas con una capa de soporte viscoelástica de este tipo, no puede reducirse completamente la tensión por ejemplo de una sollicitación de tracción o cizallamiento. Esto se expresa mediante la capacidad de relajación que está definida como $((\text{tensión}(t=0) - \text{tensión}(t)) / \text{tensión}(t=0)) * 100\%$. Normalmente, las capas de soporte viscoelásticas muestran una capacidad de relajación de más del 50 %.

Aunque cualquier masa adhesiva es de naturaleza viscoelástica, se usan para cintas adhesivas de alto rendimiento sin soporte preferentemente masas adhesivas que muestran propiedades de relajación especiales.

Es especialmente difícil de solucionar el problema de la optimización simultánea de la adhesión y cohesión de cintas autoadhesivas sin soporte de una sola capa, dado que en este caso no puede realizarse ningún revestimiento especial de los lados de la cinta adhesiva para los respectivos sustratos.

Sin embargo ahora no se puede modificar de manera discrecional sencillamente la formulación química de una masa adhesiva sensible a la presión para la optimización de la adhesión, dado que se ven influidas conjuntamente muchas propiedades de volumen. Esto puede ser por ejemplo la viscosidad, la estabilidad frente a choque dinámico, disolvente, temperatura, o se tropieza sencillamente con límites de la preparación/polimerización. Por tanto con frecuencia se limita en la práctica a una determinada química base, con la que debe garantizarse entonces entre otras cosas la adhesión.

Puede ser además que una masa adhesiva sensible a la presión, por ejemplo un producto de capa gruesa viscoelástico, falle tanto a altas como también a bajas temperaturas. A bajas temperaturas se encuentra esto normalmente al alcanzar el punto de transición vítrea y un endurecimiento que resulta de esto. Un patrón de ruptura frecuente es a este respecto un fallo adhesivo. Al mismo tiempo puede ablandarse el producto también a altas temperaturas, de modo que en ensayos de cizallamiento se mida una resistencia o bien un tiempo de permanencia insuficiente, a su vez con un patrón de ruptura de fallo de adhesión.

El tratamiento previo físico de sustratos (por ejemplo mediante llama, corona, plasma) para la mejora de las fuerzas de adhesión es habitual sobre todo en caso de adhesivos reactivos líquidos. Un objetivo del tratamiento previo físico puede ser a este respecto también una limpieza del sustrato, por ejemplo, de aceites, o un raspado para el aumento de la superficie efectiva.

En el caso de un tratamiento previo físico se habla en la mayoría de los casos de una "activación" de la superficie. Esto implica en la mayoría de los casos una interacción inespecífica, a diferencia por ejemplo de una reacción química según el principio de llave-cerradura. Una activación implica en la mayoría de los casos una mejora de la capacidad de humectación, capacidad de impresión o anclaje de un revestimiento.

En el caso de cintas autoadhesivas es habitual una aplicación de un agente adhesivo sobre el sustrato. Esto es sin embargo frecuentemente una etapa propensa a errores, costosa, manual.

El éxito en la mejora de la adhesión de masas adhesivas sensibles a la presión mediante tratamiento previo físico del sustrato (llama, corona, plasma) no es universal, dado que las masas adhesivas no polares, tal como por ejemplo caucho natural o sintético, no sacan provecho de esto normalmente.

El documento DE 10 2007 063 021 A1 describe una activación de masas adhesivas por medio de un tratamiento por corona filamentoso. El efecto del tratamiento por corona se limitaba esencialmente a un aumento de los tiempos de permanencia por cizallamiento (SSZ). Otras propiedades técnicas de adhesivo no pueden mejorarse. Esto se debe probablemente a la formación de productos de degradación mediante bombardeo de electrones en una descarga de corona. En particular se observó una fuerza adhesiva no modificada o incluso reducida. Está claro para el experto también el hecho de que mediante un aumento de los tiempos de permanencia por cizallamiento de una masa adhesiva sensible a la presión no se consigue de manera trivial tampoco un aumento de la fuerza adhesiva. Tampoco ha de esperarse que la modificación oxidativa-polar enseñada de la masa adhesiva pueda aportar una mejora en sustratos no polares. Además está unido un tratamiento por corona con muchas otras limitaciones, tal como se expone aún más adelante.

Las soluciones enseñadas hasta ahora en el estado de la técnica para el aumento de la fuerza adhesiva de una capa adhesiva sensible a la presión viscoelástica formada se refieren a la laminación adicional de una o varias capas de una masa adhesiva, de modo que se obtiene una estructura de múltiples capas. Los inconvenientes evidentes de una estructura de múltiples capas son el gasto elevado durante la fabricación y el número de etapas de proceso. En este tipo de solución pueden producirse básicamente problemas de deslaminación entre las capas, dado que la adherencia de interlaminado no se debe a fuertes interacciones químicas covalentes, sino a interacciones inespecíficas de naturaleza polar general. A este respecto se describen tratamientos por corona en superficies límite internas de cintas adhesivas para la mejora de la adherencia de interlaminado, por ejemplo en el documento WO 2006/027389 A1, el documento DE 10 2006 057 800 A1 o el documento EP 2 062 951 A1.

Básicamente se conocen también modificaciones químico-físicas de sustratos con posterior aplicación de cintas adhesivas, no modificándose las propias cintas adhesivas. En el documento DE 695 31 394 T2 se describe, por ejemplo, cómo puede usarse una oxidación químico-física de una superficie polimérica en combinación con la aplicación de un agente de acoplamiento en un campo eléctrico para la mejora de la adherencia de una superficie. Se reivindica también la aplicación de una cinta adhesiva no modificada sobre la superficie así modificada.

Un procedimiento para la mejora de la adhesión de masas adhesivas sensibles a la presión es por tanto deseable, en el que el procedimiento:

- debía influir positivamente a ser posible en todos los aspectos de la adhesión, tal como fuerza adhesiva, resistencia al cizallamiento y flujo,
- no debía tener ninguna limitación a determinadas clases de sustratos o masas adhesivas sensibles a la presión,
- y debía ser muy adecuado desde el punto de vista técnico del procedimiento para el objetivo.

Por el documento US 2010/151236 A1 se conoce un procedimiento para el aumento de la adhesión entre una capa de masa adhesiva sensible a la presión, que presenta una superficie opuesta a un sustrato y una superficie dirigida al sustrato, y la superficie de un sustrato, en el que la superficie dirigida al sustrato de la capa de masa adhesiva sensible a la presión y la superficie del sustrato, que está cubierta con la capa de masa adhesiva sensible a la presión, se tratan en cada caso con plasma a presión atmosférica. No se mencionan capas de masa adhesiva sensible a la presión de acrílateo espumadas como masas adhesivas sensibles a la presión.

El objetivo de la invención es encontrar los efectos positivos indicados con modificación física de superficie de masas adhesivas sensibles a la presión y sustratos, para conseguir uniones altamente resistentes. El núcleo del objetivo es la obtención de un anclaje alto entre la capa adhesiva de manera sensible a la presión y el sustrato.

Se solucionan estos objetivos mediante un procedimiento, tal como se describe de acuerdo con la reivindicación independiente. A este respecto, el objeto de las reivindicaciones dependientes son perfeccionamientos ventajosos del objeto de la invención.

De acuerdo con esto, la invención se refiere a un procedimiento para el aumento de la adhesión entre una capa de masa adhesiva sensible a la presión, que presenta una superficie opuesta al sustrato y una superficie dirigida al sustrato, y la superficie de un sustrato, en el que la superficie dirigida al sustrato de la capa de masa adhesiva sensible a la presión y la superficie del sustrato, que está cubierta con la capa de masa adhesiva sensible a la presión, se tratan en cada caso con plasma a presión atmosférica.

Es sorprendente en el procedimiento de acuerdo con la invención que para muchas combinaciones de cinta adhesiva-sustrato pueda observarse un aumento significativo tanto de la fuerza adhesiva como también de la resistencia al cizallamiento y otras propiedades de adhesión. En particular se aplica esto también para sustratos de baja energía. Esta mejora se ajusta independientemente de si el sustrato es muy liso, rugoso o también está estructurado/texturizado.

El procedimiento de acuerdo con la invención es sorprendentemente robusto y de fácil aplicación.

Preferentemente se aplica el plasma por medio de una o varias boquillas, preferentemente en el caso de funcionamiento con aire comprimido o N₂.

De manera especialmente preferente se aplica el plasma por medio de una boquilla giratoria, de manera especialmente preferente en el caso de funcionamiento con aire comprimido.

Las técnicas con plasma indirectas modernas se basan con frecuencia en un principio de boquilla. Según esto puede estar realizada la boquilla de manera redonda o en forma de línea, parcialmente se trabaja con boquillas giratorias, sin querer realizar en este caso una limitación. Un principio de boquilla de este tipo es ventajoso debido a su flexibilidad y su tratamiento en un lado de manera inherente. Tales boquillas, por ejemplo de la empresa Plasmatreteat, están ampliamente extendidas de manera industrial para el tratamiento previo de sustratos antes de una adhesión. Son desventajosos el tratamiento indirecto y menos eficaz entonces libre de descarga, y debido a ello las velocidades de banda reducidas. La forma de construcción habitual de una boquilla redonda es, sin embargo, especialmente muy adecuada para tratar bandas de artículos estrechas, como por ejemplo un cinta adhesiva con una anchura de pocos cm.

Se encuentran en el mercado distintos generadores de plasma que se diferencian en la técnica para la generación de plasma, la geometría de la boquilla y la atmósfera de gas. Aunque los tratamientos se diferencian entre otras cosas en la eficacia, los efectos básicos son similares en la mayoría de los casos y están determinados sobre todo por la atmósfera de gas usada. Un tratamiento por plasma puede tener lugar en distintas atmósferas, pudiendo comprender la atmósfera también aire. La atmósfera de tratamiento puede ser una mezcla de distintos gases, seleccionados entre otros de N₂, O₂, H₂, CO₂, Ar, He, amoníaco, pudiéndose añadir mediante mezclado además vapor de agua u otras partes constituyentes. Mediante este listado a modo de ejemplo no se realiza ninguna limitación.

De acuerdo con una forma de realización ventajosa de la invención, los siguientes gases de proceso puros o mezclas de gases de proceso forman una atmósfera de tratamiento: N₂, aire comprimido, O₂, H₂, CO₂, Ar, He, amoníaco, etileno, pudiéndose añadir mediante mezclado además vapor de agua u otras partes constituyentes volátiles. Se prefieren N₂ y aire comprimido.

Básicamente puede añadirse mediante mezclado a la atmósfera también partes constituyentes de revestimiento o de polimerización, como gas (por ejemplo etileno) o líquidos (nebulizados como aerosol). No se proporciona casi ninguna limitación a los aerosoles que se tienen en cuenta. Especialmente, las técnicas por plasma que trabajan de manera indirecta son adecuadas para el uso de aerosoles, dado que en este caso no amenaza ninguna contaminación de los electrodos.

Dado que los efectos de un tratamiento por plasma son de naturaleza química y tiene prioridad una modificación de la química de superficie, pueden describirse los procedimientos descritos anteriormente también como procedimientos de tratamiento químico-físicos. Aunque pueden resultar diferencias en el detalle, no ha de realizarse en el sentido de esta invención ninguna técnica especial, ni por el tipo de la generación de plasma ni el tipo de construcción.

Además se prefiere la aplicación del chorro de plasma por medio de rotación de la punta de la boquilla. El chorro de plasma recubre por encima el sustrato entonces en un ángulo predeterminado de manera circular y ofrece ventajosamente una buena anchura de tratamiento para cintas adhesivas. Mediante la rotación, el chorro de tratamiento recubre por encima, dependiendo de la velocidad de procedimiento, varias veces los mismos sitios, por tanto realiza de manera implícita un tratamiento múltiple.

Una variante igualmente preferente del tratamiento por plasma es el uso de un chorro de plasma fijo sin boquilla giratoria.

Un tratamiento por plasma igualmente preferente usa una disposición lateral de varias boquillas, desplazadas, cuando sea necesario, para el tratamiento continuo, parcialmente solapante en anchura suficiente. Es desventajoso

según esto el número necesario de boquillas, normalmente deberían usarse en lugar de una boquilla giratoria de dos a cuatro boquillas redondas no giratorias.

5 La forma de construcción de una boquilla redonda es en general preferente para adhesiones de cintas adhesivas estrechas. Sin embargo, son también adecuadas las boquillas lineales.

De acuerdo con otra forma de realización ventajosa de la invención asciende la distancia de tratamiento a de 1 a 100 mm, preferentemente a de 3 a 50 mm, de manera especialmente preferente a de 4 a 20 mm.

10 Más preferentemente, la velocidad de tratamiento asciende a de 0 a 200 m/min, preferentemente a de 1 a 50 m/min, de manera especialmente preferente a de 2 a 20 m/min.

15 Se prefiere especialmente un tratamiento universal por medio de la boquilla giratoria con distancia de 9 a 12 mm entre la boquilla y la superficie que va a tratarse con un movimiento relativo lateral entre la boquilla y el sustrato de 4 a 6 m/min.

20 Lógicamente debe realizarse el tratamiento dentro de una zona en la que el gas sea reactivo, o bien dentro de una distancia (por ejemplo a una boquilla) en la que el gas sea aún reactivo. En el caso de una boquilla, esta zona comprende la zona de acción del chorro de plasma.

25 El tratamiento por plasma de las superficies puede tener lugar también varias veces.
Un tratamiento puede realizarse varias veces sucesivamente para alcanzar la intensidad deseada. Esto pasa siempre en el caso del tratamiento de rotación preferente o en el caso de las disposiciones de boquilla parcialmente solapantes.

La intensidad de tratamiento necesaria puede conseguirse por ejemplo mediante varios pasajes por debajo de una boquilla o mediante disposición de varias boquillas una detrás de otra. El tratamiento múltiple puede usarse también para la renovación del tratamiento. Es posible también que al menos uno de los tratamientos pueda dividirse en varios tratamientos individuales.

30 Básicamente se tratan las dos superficies límite, o sea la cinta adhesiva y el sustrato. En el caso de cintas adhesivas en los dos lados puede aplicarse esto para los dos lados.

35 El momento no está predeterminado, sin embargo se prefiere poco antes de la adhesión.
En el caso de un tratamiento directamente antes de la adhesión puede ser la distancia temporal con respecto a la adhesión <1 s, en el caso de un tratamiento en línea antes de la adhesión en el intervalo de segundos a minutos, en el caso de un tratamiento fuera de línea en el intervalo de horas a días y en el caso de un tratamiento en el proceso de preparación de la cinta adhesiva en el intervalo de días a muchos meses.

40 Como la mayoría de los tratamientos físicos, un tratamiento por plasma puede disminuir en el transcurso del tiempo. Esto puede depender, sin embargo, fuertemente de los detalles del tratamiento y del sustrato y de la cinta adhesiva. Evidentemente, durante una posible reducción, está mejorada la adhesión aún en comparación con el estado no tratado.

45 Básicamente es la adhesión mejorada también en este espacio de tiempo una parte de esta enseñanza.
Básicamente puede generarse o renovarse un tratamiento mediante un tratamiento repetido.
La distancia temporal entre los tratamientos múltiples puede llegar por tanto desde aproximadamente 0,1 s (durante la rotación de la boquilla) hasta aproximadamente 1 año (cuando un producto se distribuye tratado, con un tratamiento de renovación antes de la aplicación).

50 Básicamente, los tratamientos de las dos superficies límite son independientes entre sí en sitio y tiempo.
Por ejemplo puede realizarse un tratamiento en una primera etapa, el segundo tratamiento en una segunda etapa.
Uno o los dos de estos tratamientos puede realizarse en línea con la adhesión.
No está limitado cuántas boquillas individuales u otros generadores de plasma se usan para un único tratamiento o todos los tratamientos.

55 No está limitado cuántos tratamientos individuales se realizan con el o los generadores de plasma.
Por ejemplo sería concebible el tratamiento previo de una de las superficies relevantes con un generador de plasma determinado, complementándose o renovándose el tratamiento en un momento posterior con un generador de plasma distinto. Por ejemplo podría haberse tratado previamente también la superficie ya por medio de llama o corona, antes de que se trate esta con el procedimiento enseñado en el presente documento. Por ejemplo, a veces se dotan las partículas de plástico o láminas por parte del fabricante de un tratamiento previo físico.

60 En una variante de la invención se aplica el plasma con una unidad de boquilla para plasma con introducción adicional de un material precursor en el flujo de gas de trabajo o en el chorro de plasma. La sollicitación puede realizarse a este respecto de manera temporalmente desplazada o al mismo tiempo.

65 Un plasma a presión atmosférica (y un tratamiento de superficie por medio del mismo) se diferencia esencialmente de una descarga de corona (y de un tratamiento de superficie por medio de la misma).

Un tratamiento por corona se define como un tratamiento de superficie generado mediante alta tensión alterna entre dos electrodos con descargas filamentosas, tropezándose los canales de descarga discretos con la superficie que va a tratarse, véase para ello también Wagner *et al.*, Vacuum, 71 (2003), páginas 417 a 436. Sin otra cualificación puede aceptarse como gas de proceso el aire ambiente.

5 Casi siempre se coloca el sustrato en el espacio de descarga entre un electrodo y un contraelectrodo o se hace pasar por éste, lo que se define como tratamiento físico “directo”. Los sustratos en forma de banda se realizan a este respecto normalmente entre un electrodo y un rodillo puesto a tierra.

10 En particular se entiende en la mayoría de los casos por el término “corona” una “descarga de barrera dieléctrica” (en inglés *dielectric barrier discharge*, DBD). A este respecto, al menos uno de los electrodos está constituido por un material dieléctrico, o sea un aislador, o está revestido o recubierto por uno de este tipo.

15 La intensidad de tratamiento de un tratamiento por corona se indica como “dosis” en $[Wmin/m^2]$, con la dosis $D=P/b*v$, con P = potencia eléctrica $[W]$, b = anchura de electrodos $[m]$, y v = velocidad de banda $[m/min]$.

20 Casi siempre se coloca el sustrato en el espacio de descarga entre un electrodo y un contraelectrodo o se hace pasar por éste, lo que se define como tratamiento físico “directo”. Los sustratos en forma de banda se realizan a este respecto normalmente entre un electrodo y un rodillo puesto a tierra. A veces se usa aún el término de una “corona soplada” o bien “corona de un solo lado”. Esto no puede compararse con un plasma a presión atmosférica, dado que se “soplan” filamentos de descarga muy irregulares junto con un gas de proceso, y no es posible ningún tratamiento estable, bien definido, eficaz.

25 El “plasma a presión atmosférica” se define como un gas eléctricamente activado, homogéneo, reactivo que no se encuentra en el equilibrio térmico, con una presión próxima a la presión ambiente. Mediante las descargas eléctricas y mediante procesos de ionización en el campo eléctrico se activa el gas y se generan estados altamente excitados en las partes constituyentes del gas. El gas usado o la mezcla de gases se designa como gas de proceso. Básicamente pueden añadirse mediante mezclado a la atmósfera de plasma también partes constituyentes de revestimiento o de polimerización como gas o aerosol.

30 El término “homogéneo” indica que no tropiezan canales de descarga discretos, no homogéneos con la superficie del sustrato que va a tratarse (aunque éstos puedan estar presentes en el espacio de generación).

35 La limitación “no en el equilibrio térmico” significa que la temperatura de iones puede diferenciarse de la temperatura de electrones. En el caso de un plasma generado térmicamente estarían estos en equilibrio (véase para ello también por ejemplo Akishev *et al.*, Plasmas and Polymers, vol. 7, n.º 3, sept. 2002).

40 En el caso del tratamiento físico de una superficie por medio de plasma a presión atmosférica tiene lugar la descarga eléctrica en la mayoría de los casos en un espacio separado de la superficie. El gas de proceso se conduce entonces por este espacio, se activa eléctricamente y entonces se conduce como plasma en la mayoría de los casos mediante una boquilla sobre la superficie. La reactividad del chorro de plasma se reduce en la mayoría de los casos tras la salida de manera temporalmente rápida, normalmente de manera espacial tras milímetros a centímetros. El plasma que sale, que se reduce se designa con frecuencia como en inglés “afterglow”. El tiempo de vida y el recorrido útil del plasma que sale depende de detalles moleculares y de la generación de plasma exacta.

45 Este tipo de tratamiento físico se designa como “indirecto” cuando el tratamiento no se realiza en el sitio de generación de las descargas eléctricas. El tratamiento de la superficie tiene lugar con o de manera próxima a la presión atmosférica, pudiéndose elevar sin embargo la presión en el espacio de descarga eléctrica.

50 Se conocen sin embargo, por ejemplo, también conceptos para la generación de la realización de tratamientos por plasma indirectos, en los que tienen lugar las descargas eléctricas en el flujo de gas fuera de una boquilla e igualmente facilitan un tratamiento por chorro de plasma.

55 Igualmente se conocen plasmas a presión atmosférica homogéneos en los que tiene lugar el tratamiento en el espacio de descarga, denominados como descarga luminosa homogénea con presión atmosférica (en inglés “*glow discharge plasma*”, véase por ejemplo T Yokoyama *et al* 1990 J. Phys. D: Appl. Phys. 23 1125).

Las partes constituyentes del plasma a presión atmosférica pueden ser:

- 60
- estados atómicos altamente excitados
 - estados moleculares altamente excitados
 - iones
 - electrones
 - partes constituyentes no modificadas del gas de proceso
- 65

Se prefiere el uso de sistemas habituales en el mercado para la generación de plasma a presión atmosférica. Las descargas eléctricas pueden tener lugar entre electrodos metálicos, sin embargo también entre material dieléctrico de metal o sin embargo se generan mediante descarga piezoeléctrica u otros procedimientos. Algunos sistemas comerciales a modo de ejemplo son Plasma-Jet (Plasmatrete GmbH, Alemania), Plasma-Blaster (Tigres GmbH, Alemania), Plasmabrush y Piezobrush (Reinhausen, Alemania), Plasmaline (VITO, Bélgica), o ApJet (ApJet, Inc., EE.UU.). Los sistemas mencionados operan con distintos gases de proceso tal como aire, nitrógeno o helio y distintas temperaturas de gas resultantes.

Se prefiere el procedimiento de Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Alemania), descrito por ejemplo en la siguiente cita del documento WO 2005/117507 A2:

"Por el estado de la técnica del documento EP 0 761 415 A1 y el documento EP 1 335 641 A1 se conoce una fuente de plasma, con la que se genera un chorro de plasma con aplicación de una alta tensión de alta frecuencia en un tubo de boquilla entre un electrodo de pasador y un electrodo de anillo por medio de una descarga no térmica del gas de trabajo, que sale de la abertura de la boquilla. Este chorro de plasma no térmico no presenta, con velocidad de corriente ajustada de manera adecuada, ningún streamer eléctrico, de modo que solo el chorro de plasma rico en energía, sin embargo calentado de manera baja puede dirigirse sobre la superficie de una pieza de construcción. Los streamer son a este respecto los canales de descarga, a lo largo de los cuales discurre la energía de descarga eléctrica durante la descarga.

Para la caracterización del chorro de plasma puede recurrirse también a la alta temperatura de electrones, la baja temperatura de iones y la alta velocidad de gas."

En el caso de una descarga de corona según la definición anterior se forman mediante la alta tensión aplicada canales de descarga filamentosos con electrones e iones acelerados. En particular, los electrones ligeros tropiezan con alta velocidad con la superficie con energías que son suficientes para romper la mayoría de los enlaces moleculares. La reactividad de las partes constituyentes de gas reactivas que se producen además es en la mayoría de los casos un efecto subordinado. Los sitios de unión fracturados reaccionan posteriormente entonces con partes constituyentes del aire o del gas de proceso. Un efecto decisivo es la formación de productos de degradación de cadena corta mediante bombardeo de electrones. En el caso de tratamientos de intensidad más alta se produce también una degradación del material significativa.

Mediante la reacción de un plasma con la superficie del sustrato se "incorporan" directamente de manera reforzada las partes constituyentes de plasma. Como alternativa puede generarse sobre la superficie un estado excitado o un sitio de unión abierto que reaccionan posteriormente entonces de manera secundaria, por ejemplo con oxígeno del aire. En el caso de algunos gases tal como gases nobles no ha de esperarse ninguna unión química de los átomos o moléculas del gas de proceso en el sustrato. En este caso tiene lugar la activación del sustrato exclusivamente a través de reacciones secundarias.

La diferencia esencial es, por tanto, que en el caso del tratamiento por plasma no tiene lugar ninguna acción directa de canales de descarga discretos sobre la superficie. La acción tiene lugar, por tanto, de manera homogénea y de manera cuidadosa sobre todo a través de partes constituyentes de gas reactivas. En el caso de un tratamiento por plasma indirecto posiblemente están presentes electrones libres, sin embargo no acelerados, dado que el tratamiento tiene lugar fuera del campo eléctrico que se genera.

El tratamiento por plasma es por tanto menos destructivo que un tratamiento por corona, dado que no se tropiezan canales de descarga discretos con las superficies. Se producen pocos productos de degradación de cadena corta que pueden formar una capa con influencia negativa sobre la superficie. Debido a ello pueden conseguirse con frecuencia mejores capacidades de humectación tras el tratamiento por plasma en comparación con corona, con estabilidad del efecto más larga.

La degradación de cadena más baja y el tratamiento homogéneo mediante el uso de un tratamiento por plasma contribuyen esencialmente a la robustez y efectividad del procedimiento enseñado.

La masa adhesiva de acuerdo con la invención es una masa adhesiva sensible a la presión, o sea una masa adhesiva que ya con presión relativamente débil permite una unión permanente con casi todas las bases adhesivas y tras su uso puede desprenderse de nuevo esencialmente sin residuos de la base adhesiva. Una masa adhesiva sensible a la presión actúa a temperatura ambiente de manera permanentemente adhesiva, por tanto presenta una viscosidad suficientemente baja y una alta pegajosidad, de modo esta humedece la superficie de la respectiva base adhesiva ya con baja presión. La capacidad de adhesión de la masa adhesiva se basa en sus propiedades adhesivas y la capacidad del nuevo desprendimiento se basa en sus propiedades cohesivas.

La capa de masa adhesiva sensible a la presión está constituida por una capa de masa adhesiva sensible a la presión, espumada mediante microglobos que pueden expandirse, de acrilato puro o mayoritariamente de acrilato (adhesivo termofusible o UV), en particular viscoelástico, así como combinaciones y copolímeros.

- La masa adhesiva sensible a la presión puede estar mezclada para la mejora de las propiedades adhesivas con agentes de pegajosidad. Como agentes de pegajosidad, también denominados como resinas adhesivas, son adecuados en principio todas las clases de materia conocidas. Los agentes de pegajosidad son por ejemplo resinas de hidrocarburos (por ejemplo polímeros a base de monómeros C_5 o C_9 insaturados), resinas terpeno-fenólicas, resinas de politerpeno a base de materias primas tal como por ejemplo α - o β -pineno, resinas aromáticas tal como resinas de cumarona-indeno o resinas a base de estireno o α -metilestireno tal como colofonia y sus productos secundarios, por ejemplo resinas desproporcionadas, dimerizadas o esterificadas, por ejemplo productos de reacción con glicol, glicerina o pentaeritritol, por nombrar solo algunas. Se prefieren resinas sin dobles enlaces que pueden oxidarse fácilmente, tal como resinas terpeno-fenólicas, resinas aromáticas y de manera especialmente preferente resinas que pueden prepararse mediante hidrogenación tal como por ejemplo resinas de compuestos aromáticos hidrogenadas, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas, derivados de colofonia hidrogenados o resinas politerpénicas hidrogenadas.
- Se prefieren resinas a base de terpenofenoles y ésteres de colofonia. Igualmente se prefieren resinas adhesivas con un punto de ablandamiento por encima de 80 °C de acuerdo con la norma ASTM E28-99 (2009). Se prefieren especialmente resinas a base de terpenofenoles y ésteres de colofonia con un punto de ablandamiento por encima de 90 °C de acuerdo con la norma ASTM E28-99(2009). Las cantidades de uso típicas son de 10 a 100 partes en peso, con respecto a polímeros de la masa adhesiva.
- Para la mejora adicional de la compatibilidad con cable puede mezclarse la formulación de masa adhesiva opcionalmente con agentes protectores frente a la luz o agentes protectores frente al envejecimiento primarios y/o secundarios.
- Como agentes protectores frente al envejecimiento pueden usarse productos a base de fenoles estéricamente impedidos, fosfitos, agentes tiosinergistas, aminas estéricamente impedidas o absorbedores UV.
- Preferentemente se usan antioxidantes primarios tal como por ejemplo Irganox 1010 (tetrakis-(metilen-(3,5-di-(terc)-butil-4-hidrocinato))metano; n.º CAS 6683-19-8 (fenol estéricamente impedido), BASF) o Irganox 254, solo o en combinación con antioxidantes secundarios tal como por ejemplo Irgafos TNPP o Irgafos 168. Los agentes protectores frente al envejecimiento pueden usarse a este respecto en cualquier combinación entre sí, mostrando mezclas de antioxidantes primarios y secundarios en combinación con agentes protectores frente a la luz, tal como por ejemplo Tinuvin 213, especialmente buena acción protectora frente al envejecimiento.
- Muy especialmente ventajosos han resultado los agentes protectores frente al envejecimiento, en los que se ha combinado un antioxidante primario con un antioxidante secundario en una molécula. En el caso de estos agentes protectores frente al envejecimiento se trata de derivados de cresol, cuyo anillo aromático está sustituido en dos sitios distintos discrecionales, preferentemente en posición orto y meta con respecto al grupo OH con cadenas de tioalquilo, pudiendo estar unido el átomo de azufre también a través de una o varias cadenas de alquilo en el anillo aromático del módulo de cresol. El número de átomos de carbono entre el compuesto aromático y el átomo de azufre puede encontrarse entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 4. El número de átomos de carbono de la cadena lateral de alquilo puede encontrarse entre 1 y 25, preferentemente entre 6 y 16. Se prefieren especialmente según esto compuestos del tipo 4,6-bis(dodeciltiometil)-o-cresol, 4,6-bis(undeciltiometil)-o-cresol, 4,6-bis(deciltiometil)-o-cresol 4,6-bis(noniltiometil)-o-cresol o 4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol. Los agentes protectores frente al envejecimiento de este tipo se ofrecen por ejemplo por la empresa Ciba Geigy con el nombre Irganox 1726 o Irganox 1520. La cantidad del agente protector frente al envejecimiento añadido o bien del paquete de agentes protectores frente al envejecimiento debía encontrarse en un intervalo entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente en un intervalo entre el 0,2 y el 5 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo entre el 0,5 y el 3 % en peso, con respecto al contenido en sólidos total.
- Para la mejora de las propiedades de procesamiento puede mezclarse la formulación de masa adhesiva además con coadyuvantes de proceso habituales tales como agentes desespumantes, agentes de aireación, agentes humectantes o agentes de nivelación. Las concentraciones adecuadas se encuentran en el intervalo de 0,1 a 5 partes en peso con respecto a los sólidos.
- Los materiales de relleno (de refuerzo o de no refuerzo) tal como dióxidos de silicio (esféricos, en forma de agujas, en forma de copos o de manera irregular tal como los sílices pirogénicos), vidrio como esferas macizas o huecas, microesferas orgánicas que no pueden expandirse de en particular resinas fenólicas, creta, carbonatos de calcio, óxidos de cinc, dióxidos de titanio, óxidos de aluminio o oxidhidróxidos de aluminio, hollines, fibras, nanotubos de carbono (CNT) pueden servir tanto para el ajuste de la procesabilidad como también de las propiedades técnicas de adhesivo. Las concentraciones adecuadas se encuentran en el intervalo de 0,1 hasta 70 partes en peso con respecto a los sólidos, en particular hasta 40 partes en peso, de manera especialmente preferente entre 1 y 20 partes en peso.
- Como fibras pueden usarse fibras (químicas) (fibra de apilamiento o filamento sin fin) de polímeros sintéticos, también denominadas fibras sintéticas, de poliéster, poliamida, poliimida, aramida, poliolefina, poliacrilonitrilo o vidrio, fibras (químicas) de polímeros naturales tal como fibras celulósicas (viscosa, modal, Lyocell, Cupro, acetato,

triacetato, Cellulon), tal como fibras de goma, tal como fibras de proteínas vegetales y/o tal como fibras de proteínas animales y/o fibras naturales de algodón, sisal, linaza, seda, cáñamo, lino, coco o lana. Además son igualmente adecuados hilos, fabricados a partir de las fibras indicadas. Las fibras de apilamiento son fibras individuales que están limitadas en su longitud. Lo opuesto de fibras de apilamiento son filamentos (fibras sin fin).

Se prefieren microesferas huecas estables resistentes a la presión, cuyas envolturas no se basan en polímeros.

En particular se prefiere especialmente también la combinación de un relleno y de una adición de resina. Tal como es evidente a partir de los conjuntos de datos en los ejemplos, puede permitir la adición de resina y una sustancia de relleno una alta fuerza máxima en pruebas de descascarillamiento, con al mismo tiempo alta capacidad de carga en cizallamiento en el sentido de tiempo de permanencia con cizallamiento largo y bajo cizallamiento con la carga estática. Además pueden añadirse o introducirse mediante preparación de mezcla los materiales de relleno difícilmente inflamables, tal como por ejemplo polifosfato de amonio, además materiales de relleno eléctricamente conductores, tal como por ejemplo hollín conductor, fibras de carbono y/o esferas revestidas con plata, además aditivos ferromagnéticos, tal como por ejemplo óxidos de hierro-(III), agentes protectores frente al envejecimiento, agentes protectores frente a la luz, agentes protectores frente al ozono antes o tras la concentración del poliácido.

Los microglobos que pueden expandirse permiten una espumación de la masa adhesiva.

En el caso de microglobos se trata de esferas huecas elásticas que presentan una envoltura polimérica termoplástica. Estas esferas están rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado. Como material de envoltura se usan en particular poliácridonitrilo, PVDC, PVC o poliácridatos. Como líquido de bajo punto de ebullición son adecuados en particular hidrocarburos de los alcanos de bajo peso molecular, por ejemplo isobutano o isopentano, que están incluidos como gas fluidificado bajo presión en la envoltura polimérica. Mediante una acción sobre los microglobos, en particular mediante una acción de calor se ablanda por un lado la envoltura polimérica externa. Al mismo tiempo se transforma el gas propelente líquido que se encuentra en la envoltura en su estado gaseoso. A este respecto se ensanchan los microglobos de manera irreversible y se expanden tridimensionalmente. La expansión finaliza cuando se compensan la presión interna y la presión externa. Dado que la envoltura polimérica permanece, se consigue así una espuma de célula cerrada.

Puede obtenerse comercialmente una pluralidad de tipos de microglobos, tal como por ejemplo de la empresa Akzo Nobel los tipos Expancel DU (*dry unexpanded*), que se diferencian esencialmente por su tamaño (de 6 a 45 µm de diámetro en el estado no expandido) y su temperatura de inicio necesaria para la expansión (de 75 °C a 220 °C). Cuando se adapta el tipo de microglobo o bien la temperatura de espumación al perfil de temperatura necesario para la preparación de mezcla de la masa y a los parámetros mecánicos, pueden realizarse la preparación de mezcla de la masa y la espumación también al mismo tiempo en una etapa.

Además pueden obtenerse tipos de microglobos no expandidos también como dispersión acuosa con una proporción de sólido o bien microglobo de aproximadamente el 40 % al 45 % en peso, además también como microglobos unidos a polímero (mezclas básicas), por ejemplo en etileno-acetato de vinilo con una concentración de microglobo de aproximadamente el 65 % en peso. Tanto las dispersiones de microglobos como también las mezclas básicas son adecuadas, tal como los tipos DU, para la espumación de masas adhesivas de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención.

En particular para aplicaciones de "*foam-in-place*" puede ser ventajoso usar microglobos que pueden expandirse, o sea previamente expandidos (expandidos por parte del fabricante, o sea que pueden expandirse aún más eventualmente más adelante, por ejemplo los tipos DE de Expancell), expandidos inicialmente (o sea parcialmente expandidos en el proceso de preparación de la cinta adhesiva) y no expandidos. En el caso de aplicaciones "*foam-in-place*" se inicia o se continua la espumación de la cinta adhesiva tras la adhesión.

Pueden ser variantes para la espumación de la masa adhesiva también la espumación química con disociadores de gas o la espumación física conocida en la bibliografía mediante incorporación mecánica de gases como aire o nitrógeno.

En el caso de que se destruyan posteriormente los cuerpos huecos (en particular microglobos) incorporados para la formación de espuma, puede obtenerse a pesar de ello una espuma no sintáctica de alta calidad.

Con respecto a las masas adhesivas preferentes debe observarse que la mejora de la adhesión mediante la invención puede detectarse no necesariamente mediante cualquier prueba seleccionada de manera discrecional. Cuando por ejemplo el patrón de ruptura en una prueba de fuerza adhesiva sin el tratamiento enseñado era una ruptura de cohesión al 100 %, el aumento de la adhesión no puede conseguir ningún beneficio medible, dado que las propiedades de volumen de la cinta adhesiva representan la unión más débil. Esto puede encubrir el aumento de la adhesión.

En casos especiales, una ruptura mixta compleja con proporciones de fallo de adhesión y de cohesión puede generar una alta fuerza en el ensayo de descascarillamiento. Cuando se mejora la adhesión mediante el tratamiento enseñado, puede disminuir la fuerza medida en el ensayo de descascarillamiento, dado que el tipo de ruptura se

modifica por ejemplo en una ruptura de cohesión pura. En tales casos podría detectarse la mejora de la adhesión por ejemplo mediante el aumento de residuos de masa sobre el sustrato.

Básicamente, para la capacidad de mejora del rendimiento práctico de la cinta adhesiva mediante el aumento de la adhesión es decisiva la combinación de masa adhesiva sensible a la presión y soporte.

Las propiedades preferentes mencionadas a continuación conducen a una mejora especialmente fuerte de la adhesión (comprobada por ejemplo mediante una medición de la fuerza adhesiva) mediante el procedimiento enseñado, dado que las propiedades de volumen de la cinta adhesiva permiten esto entonces. Sin embargo, este aumento especial es sorprendentemente, dado que las buenas propiedades de volumen no pueden distinguirse así de manera clara en caso de adhesión débil.

Un relleno adecuado, por ejemplo con esferas huecas de vidrio, puede aumentar claramente la capacidad de carga por presión y cizallamiento de una masa adhesiva sensible a la presión. Esta propiedad de volumen positiva puede surtir efecto, sin embargo, solo con adhesión suficientemente alta. Se conocen y se han descrito muy distintos conceptos para el relleno de masas adhesivas sensibles a la presión. La mayoría mejoran aspectos de la cohesión, sin embargo no de la adhesión. El rendimiento máximo de los productos no está aprovechado con frecuencia (o no se conoce en absoluto) debido a la adhesión deficiente. La invención es especialmente adecuada, por tanto, para tales masas adhesivas sensibles a la presión rellenas, en particular masas adhesivas sensibles a la presión altamente rellenas, en particular espumas sintéticas.

La masa adhesiva tratada de acuerdo con la invención puede estar aplicada sobre un material de soporte, en particular un soporte de lámina (de PE, PP, PS o poliéster tal como PET), de espuma, de tejido, de material no tejido o de papel o un soporte de material compuesto.

El soporte puede contener una o varias capas de láminas o soportes de espuma.

Además, la cinta adhesiva formada por el soporte y la masa adhesiva puede contener una o varias capas funcionales tal como capas de bloqueo, capas de material que puede fundir en caliente, u otras capas funcionales. Preferentemente tiene el soporte propiedades viscoelásticas.

Además, en el lado del soporte opuesto al sustrato puede estar presente una segunda masa adhesiva que no debe ser idéntica con la primera y que no debe tratarse con el procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo puede tratarse. El lado que se encuentra libre de la segunda capa de masa adhesiva puede estar tratado con plasma a presión atmosférica. Igualmente esto se aplica para el "segundo" sustrato, en el que se adhiere la segunda masa adhesiva. Se prefieren cintas autoadhesivas de adhesión en los dos lados, preferentemente sobre un soporte de lámina o de espuma.

Las formas de realización ventajosas de la invención comprenden las cintas adhesivas K1 y K3, tal como se han descrito en los ejemplos.

Se prefieren además cintas adhesivas de transferencia sin soporte de adhesión en los dos lados. De manera especialmente preferente, el espesor de la capa de masa adhesiva sensible a la presión o de la cinta adhesiva formada con ello asciende a $\geq 20 \mu\text{m}$, preferentemente a $\geq 100 \mu\text{m}$, de manera muy especialmente preferente a $\geq 300 \mu\text{m}$ y/o como máximo a $\leq 1500 \mu\text{m}$, preferentemente a $\leq 1000 \mu\text{m}$.

En particular se prefiere una estructura de una sola capa de una capa viscoelástica. En este caso no pueden producirse debilidades en las superficies límite internas y es un producto sencillo económico. En este caso se contraen normalmente los mayores compromisos en el diseño del producto entre la adhesión y la cohesión, dado que no se usan capas externas especiales para garantizar la adhesión. Por tanto, estos productos se benefician especialmente de una adhesión aumentada posteriormente. En particular se prefiere una estructura de una sola capa de una cinta adhesiva sensible a la presión viscoelástica rellena y mezclada con resina, prefiriéndose en particular una espuma sintética.

Se prefiere igualmente una estructura de múltiples capas de capas viscoelásticas.

Básicamente, como sustrato son adecuados todos los sustratos, siempre que éstos puedan tratarse generalmente con el plasma seleccionado. En la mayoría de los tratamientos con plasma atmosférico, la excepción esencial son los plásticos a base de fluoropolímero, a este respecto sobre todo los completamente fluorados. Sin embargo, con plasmas intensivos adecuados pueden tratarse incluso estos materiales.

En particular están incluidos tanto materiales de alta energía como también de baja energía por la idea de la invención, o bien polares y no polares.

Se prefieren especialmente los sustratos mencionados en los ejemplos.

Se prefieren especialmente acero, aluminio, poliéster tal como PET, PVC, PC, PMMA, PE, PP, EPDM, vidrio, ABS, lacas y lacados (entre otros a base de acrilato o de PU), KTL, materiales compuestos tal como CFK, productos de materiales compuestos de madera, cartonajes revestidos, láminas, botellas, recipientes de plástico, sin que haya de entenderse esta enumeración como concluyente.

Un tratamiento con plasma a presión atmosférica se diferencia por tanto – tal como se ha mencionado ya – esencialmente de un tratamiento por corona. El tratamiento indirecto con plasma a presión atmosférica por medio de boquillas es, a este respecto, especialmente adecuado para el procedimiento enseñado.

5 Una boquilla para plasma con un chorro de plasma estable puede conseguir, aún desde una distancia de algunos cm, una acción homogénea. Por el contrario, un espacio de corona clásico típico tiene una abertura máxima de 2 a 3 mm, en caso de distancias más grandes o bien ya no es posible ninguna descarga o las descargas se vuelven muy poco homogéneas. Los sustratos o piezas de construcción formados con espesor irregular pueden tratarse bien, por tanto, solo con una boquilla de plasma.

10 Una boquilla de plasma es especialmente adecuada para tratamientos estrechos en la anchura de una cinta adhesiva.

Existen boquillas de plasma en distintas geometrías: redonda, lineal, etc. La forma de construcción de una boquilla redonda es en general adecuada para el tratamiento de cintas adhesivas estrechas. Sin embargo, las boquillas lineales son también adecuadas.

15 El plasma es de bajo potencial y puede realizarse prácticamente sin potencial mediante medidas adecuadas. Con ello pueden tratarse también piezas de construcción electrónicas sensibles según el procedimiento enseñado.

Un tratamiento por plasma en aire puede ser libre de ozono (TÜV Nord, n.º de informe 34 268 8, para un generador de plasma de la empresa Plasmatrete GmbH). Cuando no se usa ningún exterminador de ozono, es esto una ventaja con respecto al precio.

20 Un tratamiento por plasma indirecto por medio de boquillas no genera, mediante la omisión de un contraelectrodo trasero, ningún daño del lado trasero del sustrato o de la cinta adhesiva. Normalmente tienen las cintas autoadhesivas un revestimiento separador o recubrimiento separador (por ejemplo siliconado), que se dañaría mediante descargas de corona involuntarias en el lado trasero. Un tratamiento con boquilla de plasma sin potencial es muy especialmente adecuado para impedir descargas en el lado trasero.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención ofrece una pluralidad de ventajas. El procedimiento puede conseguir a través de un amplio intervalo de masas adhesivas sensibles a la presión y sustratos un aumento tanto de fuerza adhesiva como también de resistencia al cizallamiento. La energía superficial del sustrato antes del tratamiento no desempeña ningún papel.

30 El procedimiento es robusto y no depende de un tratamiento optimizado para cada masa y/o de un tratamiento optimizado para cada sustrato.

35 En muchos casos, el procedimiento con una cinta adhesiva dada sobre varias clases de sustratos puede generar una fuerza adhesiva final comparable, con frecuencia mediante ruptura de la cohesión. Esto ofrece como "cinta universal" especiales ventajas, por ejemplo en el diseño de adhesiones en caso de patrones de adhesión distintos.

40 El efecto mediante el procedimiento enseñado es sinérgico, o sea más que la suma de los efectos individuales del tratamiento de sustrato o masa adhesiva.

En particular, el éxito que con frecuencia falta del tratamiento de un lado únicamente hace que no sea evidente el tratamiento de los dos lados.

45 Pueden combinarse mediante la invención en una cinta adhesiva (suponiendo propiedades de volumen adecuadas) las siguientes propiedades deseadas:

- Alta resistencia al desprendimiento
- alta adhesión inicial
- 50 ◦ alta resistencia al cizallamiento
- alta resistencia a la temperatura
- idoneidad para sustratos con baja energía de superficie, *low surface energy* (LSE)

55 El procedimiento es robusto y sencillo de modo que con un único conjunto de parámetros (por ejemplo de acuerdo con el procedimiento PV1, tal como está explicado en los ejemplos) para la mayor parte de las cintas adhesivas y sustratos sometidos a estudio puede conseguirse una maximización de la adhesión. La "maximización" en este caso se define como un aumento hasta en el límite de medición. O bien empujar el material a su límite de cohesión o el tiempo de medición en pruebas de permanencia con cizallamiento es demasiado lento. Otro aumento de la adhesión ya no puede rendir ninguna ganancia a la fuerza de adhesión. Sin embargo, una diferenciación medible con el uso de otros procedimientos analíticos no está excluida.

60 El procedimiento enseñado puede realizarse por tanto como "tratamiento universal". Esto es una característica especial de la invención.

Una cinta adhesiva así tratada y adherida mostró sobre todos los sustratos el mismo rendimiento o al menos comparable. Mediante el procedimiento enseñado se volvieron las adhesiones independientes del sustrato. Las cintas adhesivas descritas contenían en este sentido, por consiguiente, la propiedad de "cintas adhesivas universales". Esto es igualmente una característica especial de la invención. Esto es sorprendente en particular en el caso del uso de masas adhesivas de acrilato.

En particular, puesto que la invención permite la adhesión equivalente sobre sustratos distintos, es especialmente deseable para una adhesión suficiente no tener que desarrollar forzosamente sobre cada sustrato y cada masa adhesiva un procedimiento de tratamiento previo especial.

El procedimiento genera también una buena estabilidad frente a disolventes no polares.

Procedimientos de prueba

Fuerza adhesiva a 90 ° sobre acero

Las pruebas de fuerza adhesiva se realizaron de acuerdo con la norma PSTC-101 mediante retirada de las cintas adhesivas aplicadas mediante adhesión de los sustratos con 300 mm/min con un ángulo de 90 ° entre la dirección de retirada y el sustrato. Para la medición se deslizaron los sustratos en un soporte especial, que permite retirar la muestra en un ángulo de 90 ° perpendicularmente hacia arriba. La medición de la fuerza adhesiva se realizó con una máquina de prueba de tracción de Zwick. Los resultados de medición están promediados por un segmento de retirada de al menos 75 mm, están normalizados con respecto a la anchura de la cinta adhesiva indicados en N/cm y están promediados a partir de tres mediciones.

Las cintas adhesivas sin soporte de adhesión en los dos lados se laminan con una lámina de PET corroída de 36 µm, que establece una muy buena unión a la superficie de masa adhesiva. Las otras cintas adhesivas tienen un soporte resistente a la tracción.

Las muestras de prueba se prensaron inicialmente de manera breve tras la adhesión con un rodillo de 2 kg 5 veces con una velocidad de arrollamiento de 10 m/min. Si no se indica lo contrario, se realizó después un almacenamiento de tres días a 23 °C y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa antes de la medición. La determinación de la fuerza adhesiva se realiza en un clima de prueba de 23 °C +/- 1 °C de temperatura y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa. En la prueba de fuerza adhesiva se tira o bien de la lámina PET aplicada por laminación o del soporte de la cinta adhesiva.

El término "fuerza adhesiva" se usa en esta invención para los parámetros mencionados en el presente documento, en particular ángulo de retirada de 90 ° y 300 mm/min de velocidad de retirada, siempre que no se anote lo contrario. En particular está incluido a este respecto también el tiempo de almacenamiento de tres días a 23 °C y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa tras la adhesión y antes de la medición.

Tiempo de permanencia por cizallamiento

El tiempo de permanencia por cizallamiento indica la fuerza de adhesión para una fuerza de carga que ataca de manera paralela a la cinta adherida. Este es el tiempo que se mide hasta la separación por cizallamiento completa de una cinta adhesiva cargada de una placa de acero.

Los tiempos de permanencia por cizallamiento se determinan mediante adhesión de una cinta adhesiva de adhesión en los dos lados entre dos placas de acero pulidas con una superficie de adhesión de 25 mm x 20 mm. Las placas de acero tienen orificios adecuados para suspender la probeta y para suspender un peso. Tras la adhesión se presionan inicialmente las probetas con 600 N durante un minuto. En tanto que no se indique lo contrario, se almacenan las probetas tras la adhesión y antes de la medición durante 14 días a 23 °C y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa. En tanto que no se indique lo contrario, se miden las probetas en una cámara calentada a 70 °C de manera constante y con una carga estática con un peso de 1 kg. Como resultado se indica el tiempo hasta el fallo en minutos [min].

Temperatura de transición vítrea estática

La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza a través de la calorimetría diferencial dinámica según la norma DIN 53765. Las indicaciones con respecto a la temperatura de transición vítrea T_g se refieren al valor de temperatura de conversión vítrea T_g según la norma DIN 53765:1994-03, siempre que no se haya indicado de otro modo en el caso particular.

Pesos moleculares

La determinación del peso molecular promedio M_w y de la polidispersidad D se realizó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Como eluyente se usó THF con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La

medición se realizó a 25 °C. Como columna previa se usó PSS-SDV, 5 µm, 10³ Å (10⁻⁷ m), DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usaron las columnas PSS-SDV, 5 µm, 10³ Å (10⁻⁷ m), 10⁵ Å (10⁻⁵ m) y 10⁶ Å (10⁻⁴ m) con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de la muestra ascendía a 4 g/l, la cantidad de flujo a 1,0 ml por minuto. Se midió frente a patrones de PMMA.

Contenido en sólidos

El contenido en sólidos es una medida de la proporción de partes constituyentes no evaporables en una solución de polímero. Este se determina gravimétricamente, pesándose la solución, entonces evaporándose durante 2 horas a 120 °C en un armario de secado las proporciones evaporables y volviendo a pesar el residuo.

Valor K (según FIKENTSCHER):

El valor K es una medida del tamaño molecular promedio de sustancias altamente poliméricas. Para la medición se prepararon soluciones de polímero toluénicas al uno por ciento (1 g/100 ml) y con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG se determinaron sus viscosidades cinemáticas. Tras estandarizar con respecto a la viscosidad del tolueno se obtienen las viscosidades relativas, a partir de las cuales puede calcularse según FIKENTSCHER el valor K (Polymer 8/1967, 381 y siguientes)

Determinación de la densidad por medio del picnómetro:

El principio de medición se basa en el desplazamiento del líquido que se encuentra en el picnómetro. A este respecto se pesa primero el picnómetro vacío o bien el picnómetro relleno con líquido y después se proporciona el cuerpo que va a medirse en el recipiente.

A partir de las diferencias de peso se calcula la densidad del cuerpo:
Es

- m₀ la masa del picnómetro vacío,
- m₁ la masa del picnómetro relleno con agua,
- m₂ la masa del picnómetro con el cuerpo sólido,
- m₃ la masa del picnómetro con el cuerpo sólido, relleno con agua,
- ρ_w la densidad del agua a la correspondiente temperatura,
- ρ_F la densidad del cuerpo.

Entonces resulta la densidad del cuerpo sólido en:

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_w$$

Se realiza por muestra en cada caso una determinación triple. Ha de prestarse atención a que en este procedimiento se obtiene la densidad aparente (en cuerpos sólidos porosos, en cuestión una espuma, la densidad se basa en el volumen incluyendo los espacios de poros).

A continuación se explicará en detalle la invención por medio de varios ejemplos, sin querer causar con ello una limitación de cualquier índole.

Procedimiento de plasma PV1

En el procedimiento por plasma PV1 se usó el generador de plasma RD1004 con Plasma-Generator FG5001 de la empresa Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Alemania). El chorro de plasma generado se condujo hacia fuera a través de una punta de boquilla giratoria con 2800/min con ángulo ligeramente inclinado, de modo que el tratamiento recubriera por encima una trayectoria circular. A este respecto, la boquilla estaba colocada de manera fija perpendicularmente en un ángulo de 90 ° con respecto al sustrato y se hizo circular una mesa móvil con las muestras apoyadas (sustratos) por debajo de la boquilla.

Con el movimiento uniforme de la boquilla con respecto al sustrato con distancia constante al sustrato se realiza el tratamiento en una anchura que corresponde al diámetro del cono de plasma en la distancia dada. En particular es este diámetro mayor que el diámetro del propio chorro de plasma. Con la distancia seleccionada en este caso entre la boquilla y el sustrato corresponde esto a una anchura de tratamiento de aproximadamente 25 mm.

En el procedimiento PV1 se trató (en tanto que no se indique lo contrario):

- tanto el sustrato como también la masa adhesiva

- se realizó directamente de manera sucesiva el tratamiento de sustrato y masa adhesiva que van a adherirse entre sí
- se trató con una velocidad de 5 m/min
- se trató con aire comprimido como gas de proceso
- se trató con una distancia de 12 mm a la mesa que circula.

De la distancia de 12 mm a la mesa que circula resulta una distancia distinta entre la boquilla y la superficie tratada dependiendo del espesor del sustrato. La distancia de la boquilla a la superficie del sustrato puede calcularse a partir de los datos indicados de los sustratos (sustratos y cintas adhesivas). Cuando la distancia entre la boquilla y la superficie del sustrato se ajustó a un determinado valor, esto se anotó de manera explícita.

La capacidad de tratar con distancias variables con igual efecto es una de las características principales de la invención.

Masas adhesivas usadas y cintas autoadhesivas

Tabla 1: cintas adhesivas usadas

Cinta adhesiva	Masa adhesiva sensible a la presión	Estructura	Espesor de la cinta adhesiva
K1	acrilato (adhesivo termofusible), espuma sintáctica con microglobos	producto de una sola capa viscoelástico	905 μm
K2	acrilato (adhesivo termofusible), acrilato puro	producto de una sola capa viscoelástico	900 μm
K3	acrilato (adhesivo termofusible), espuma sintáctica con microglobos y con adición de resina	producto de una sola capa viscoelástico	1105 μm
K4	acrilato (adhesivo termofusible), espuma sintáctica con microesferas huecas de vidrio y con adición de resina	producto de una sola capa viscoelástico	990 μm
K5	acrilato (tecnología UV), espuma sintáctica con microesferas huecas de vidrio	producto de una sola capa viscoelástico	800 μm
K6	caucho natural	masa adhesiva sobre soporte de tejido	280 μm
K7	caucho sintético	masa adhesiva sobre soporte de lámina	100 μm
K8	poliuretano, espuma sintáctica con microglobos	producto de una sola capa viscoelástico	1000 μm

Para detalles e indicaciones exactas sirven las siguientes descripciones.

Los ejemplo K2, K4, K5, K6, K7 y K8 son no de acuerdo con la invención.

Tabla 2: Materias primas usadas

<u>Compuesto químico</u>	<u>Nombre comercial</u>	<u>Fabricante</u>	<u>n.º CAS</u>
peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo)	Perkadox 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo 64	DuPont	78-67-1
2,2'-azobis(2-metilbutironitrilos)	Vazo 67	DuPont	13472-08-7
pentaeritritoltetraglicidiléter	Polypox R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato	Uvacure 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
trietilentetramina	Epikure 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
microglobos (MB) (microesferas secas-no expandidas, diámetro 9 - 15 μm , temperatura de inicio de expansión 106 - 111 $^{\circ}\text{C}$, densidad TMA $\leq 25 \text{ kg/m}^3$)	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
microesferas huecas de vidrio (GHK) (vidrio de borosilicato, densidad eficaz 0,7 g/cm^3 , distribución de tamaño de 10 a 100 μm con $D_{50}=35 \mu\text{m}$, resistencia a	Q-CEL 5070S	OMEGA MINERALS	

<i>Compuesto químico</i>	<i>Nombre comercial</i>	<i>Fabricante</i>	<i>n.º CAS</i>
la presión 24,1 MPa)			
resina de terpeno-fenol (punto de ablandamiento 110 °C; M_w =500 a 800 g/mol; $D = 1,50$)	Dertophene T110	DRT resins	25359-84-6
bis(difenil fosfato) de resorcinol	Reofos RDP	Chemtura	57583-54-7
dispersión acuosa de hollín (preparación de pigmento acuosa, libre de disolvente, orgánica)	Levanyl Schwarz N-LF(Levanyl Black N-LF)	Lanxess	
éster n-butílico de ácido acrílico	acrilato de n-butilo	Rohm & Haas	141-32-2
ácido acrílico	ácido acrílico puro	BASF	79-10-7
acrilato de 2-etilhexilo		Brenntag	103-11-7
acrilato de metilo		BASF	96-33-3
copolímero de bloque de SIS/SI	Vector 4113	Dexco Polymers	
resina de hidrocarburo	Escorez 1310LC	Exxon	
aceite blanco mineral técnico	Tufflo 6056	Citco	8042-47-5
antioxidante	Irganox 1010	BASF	

La capacidad de expansión de los microglobos puede describirse mediante la determinación de la densidad TMA [kg/m³] (Stare Thermal Analysis System de la empresa Mettler Toledo; velocidad de calentamiento 20 °C/min). La densidad TMA es según esto la densidad que puede conseguirse mínimamente a una determinada temperatura $T_{m\acute{a}x}$ con presión normal, antes de que colapsen los microglobos.

Masa adhesiva M1 y cinta adhesiva K1

Preparación de polímero base M1

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 30,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67,0 kg de acrilato de butilo, 3,0 kg de ácido acrílico y 66,7 kg de acetona / isopropanol (96:4). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 50 g de Vazo® 67, disueltos en 500 g de acetona. A continuación se calentó el baño de calentamiento externo hasta 70 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras un tiempo de reacción de 1 h se añadieron de nuevo 50 g de Vazo® 67, disueltos en 500 g de acetona, y tras 2 h se diluyó con 10 kg de mezcla de acetona/isopropanol (96:4). Tras 5,5 h se añadieron 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona; tras 6 h 30 min se diluyó de nuevo con 10 kg de mezcla de acetona/isopropanol (96:4). Tras 7 h se añadieron otros 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-*terc*-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona, y se ajustó el baño de calentamiento hasta una temperatura de 60 °C.

Tras un tiempo de reacción de 22 h se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto tenía un contenido en sólidos del 50,2 % y se secó. El poliácilato resultante tenía un valor K de 75,2, un peso molecular promedio de $M_w = 1\,370\,000$ g/mol, una polidispersidad de $D (M_w/M_n) = 17,13$ y una temperatura de transición vítrea de $T_g = -38,0$ °C.

Procedimiento 1: concentración / preparación del adhesivo termofusible de poliácilato

Los copolímeros de acrilato (polímeros base M1 y M2) se liberan en gran parte del disolvente (contenido en disolvente residual $\leq 0,3$ % en peso; tal como se indica en los ejemplos individuales) por medio de prensa extrusora de un solo husillo (prensa extrusora de concentración, BERSTORFF GmbH, Alemania). A modo de ejemplo están representados en este caso los parámetros de la concentración del polímero base M1. El número de revoluciones del husillo ascendía a 150 r/min, la corriente del motor 15 A, se realizó un caudal de 60,0 kg de líquido/h. Para la concentración se aplicó un vacío en tres domos distintos. Los vacíos parciales ascendían en cada caso a entre 20 mbar y 300 mbar. La temperatura de salida del adhesivo termofusible concentrado se encuentra a aproximadamente 115 °C. El contenido en sólidos ascendía tras esta etapa de concentración al 99,8 %.

Procedimiento 2: preparación de masa espumada

La espumación tiene lugar en una instalación de ensayo, que corresponde a la representación en la figura 1.

El correspondiente polímero base K (M1 a M5) se funde en una prensa extrusora de alimentación 1 (prensa extrusora de alimentación de la empresa TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y con esta se transporta como masa fundida polimérica a través de un tubo flexible 11 que puede calentarse hacia una prensa extrusora laminadora planetaria 2 (PWE) de la empresa ENTEX (Bochum) (se usó en particular una PWE con cuatro módulos T_1, T_2, T_3, T_4 que pueden calentarse independientemente entre sí). A través de la abertura dosificadora 22 se añade ahora la resina fundida. Además existe la posibilidad de alimentar adicionalmente aditivos o materiales de relleno, tal

como por ejemplo pastas de color, a través de otros puntos de dosificación existentes. En el punto 23 se añade el agente reticulador. Todos los componentes se mezclan para dar una masa fundida polimérica homogénea.

Por medio de una bomba de masa fundida 24a y un tubo flexible 24b que puede calentarse se transfiere la masa fundida polimérica a una prensa extrusora de doble husillo 3 (empresa BERSTORFF) (posición de entrada 33). En la posición 34 se añade el componente de agente acelerador. A continuación se libera la mezcla total en un domo a vacío V con una presión de 175 mbar de todas las inclusiones de gas (véase anteriormente el criterio para la separación de gas). A continuación de la zona de vacío se encuentra en el husillo un blíster B, que permite una creación de presión en el segmento S que sigue a esto. Mediante control adecuado del número de revoluciones de la prensa extrusora y de la bomba de masa fundida 37a se crea en el segmento S entre el blíster B y la bomba de masa fundida 37a una presión superior a 8 bar, en el punto de dosificación 35 se añade la mezcla de microglobos (microglobos incrustados en el coadyuvantes de dispersión de acuerdo con las indicaciones en la series de ensayo) y se incorpora en la mezcla previa de manera homogénea por medio de un elemento de mezclado. La mezcla fundida producida se transfiere a una boquilla 5.

Tras abandonar la boquilla 5, o sea tras la caída de la presión, se expanden los microglobos incorporados, realizándose mediante la caída de la presión un enfriamiento de la masa polimérica con bajo cizallamiento, en particular libre de cizallamiento. Se produce una masa autoadhesiva espumada S, que se aplica por revestimiento a continuación entre dos materiales separadores, en particular entre un material separador que puede usarse de nuevo tras la separación (revestimiento de proceso) y se moldea en forma de banda por medio de una calandria laminadora 4.

Un procedimiento alternativo puede deducirse del documento DE 10 2009 015 233 A1.

Preparación K1

Tabla 3: componentes para K1

Componentes	polímero base M1		94,85
	Expancel 051 DU 40		1,93
	Levanyl N-LF	[% en peso]	2,15
	Polypox R16		0,22
	Jeffcat Z-130		0,19
	Reofos RDP		0,66
Estructura	espesor	[μm]	905
	densidad	[kg/m^3]	650

Los componentes mencionados se mezclaron y se extruyeron según el procedimiento 2, para preparar la cinta adhesiva espumada K1.

Masa adhesiva M2 y cinta adhesiva K2

Preparación de polímero base M2:

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 54,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 20,0 kg de acrilato de metilo, 5,6 kg de ácido acrílico y 53,3 kg de acetona / isopropanol (94:6). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 40 g de Vazo® 67), disueltos en 400 g de acetona. A continuación se calentó el baño de calentamiento externo hasta 75 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras un tiempo de reacción de 1 h se añadieron de nuevo 40 g de Vazo® 67, disueltos en 400 g de acetona, y tras 4 h se diluyó con 10 kg de mezcla de acetona/isopropanol (94:6).

Tras 5 así como tras 7 h se inició posteriormente en cada caso con 120 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo), en cada caso disueltos en 400 g de acetona. Tras un tiempo de reacción de 22 h se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto tenía un contenido en sólidos del 55,9 % y se secó. El poliacrilato resultante tenía un valor K de 58,8, un peso molecular promedio de $M_w = 746.000 \text{ g/mol}$, una polidispersidad de $D (M_w/M_n) = 8,9$ y una temperatura de transición vítrea de $T_g = -35,6 \text{ °C}$.

Concentración/preparación del adhesivo termofusible de poliacrilato según el procedimiento 1 (véase anteriormente)

Preparación K2

Tabla 4: componentes para K2

Componentes	polímero base M2	[% en peso]	99,45
	Polypox R16		0,4
	Jeffcat Z-130		0,15
Estructura	espesor	[μm]	900
	densidad	[kg/m³]	1015

- 5 Los componentes mencionados se mezclaron y se extruyeron según el procedimiento 2, para preparar la cinta adhesiva K2.

Cinta adhesiva K3

10 Preparación K3

Tabla 5: componentes para K3

Componentes	polímero base M2	[% en peso]	69,6
	Dertophene T110		28,3
	Expancel 051 DU 40		0,7
	Levanyl N-LF		0,5
	Polypox R16		0,14
	Epikure 925		0,14
Estructura	espesor	[μm]	1105
	densidad	[kg/m³]	780

- 15 Los componentes mencionados se mezclaron y se extruyeron según el procedimiento 2, para preparar la cinta adhesiva espumada K3.

Cinta adhesiva K4

20 Preparación K4

Tabla 6: componentes para K4

Componentes	polímero base M2	[% en peso]	48,7
	Dertophene T110		19,8
	Q-Cel 5070S		31,0
	Polypox R16		0,21
	Jeffcat Z-130		0,28
Estructura	espesor	[μm]	990
	densidad	[kg/m³]	1010

- 25 Los componentes mencionados se mezclaron y se extruyeron según el procedimiento 2, para preparar la cinta adhesiva rellena K4.

Cinta adhesiva K5

- 30 La cinta adhesiva K5 es una espuma de acrilato de una sola capa rellena sin adición de resina de la empresa 3M con la denominación GT6008 con una densidad de 700 kg/m³ y un espesor de 800 μm. Ésta está rellena con microesferas huecas de vidrio (GHK) para obtener una espuma sintáctica. La cinta adhesiva se prepara con polimerización UV, teniendo lugar el procedimiento de acuerdo por ejemplo con el documento DE 40 02 834 A1.

Masa adhesiva M6 y cinta adhesiva K6

- 35 La masa adhesiva M6 es una masa de caucho natural:

Composición	
Pesada de sólidos [% en peso]	
Materia prima	
Caucho Natur V145	41,90
RES HIKO	41,40
Fill Kreide MS 40	12,70
NR-Powder Premix 3	4,00

ES 2 700 519 T3

La Powder Premix 3 está constituida en un 50 % en peso por creta, en un 25 % en peso por TiO_2 y en un 25 % en peso por agentes protectores frente al envejecimiento.

En el caso de RES HIKO se trata de una resina de hidrocarburo a base de C5.

Esta masa de caucho natural se aplica con 50 g/m^2 sobre un soporte de tejido que está dotado de una capa desprendible en el lado trasero.

Masa adhesiva M7 y cinta adhesiva K7

Proporciones de la masa adhesiva M7

Tabla 7: componentes para M7

Cantidad	Componente
100 g	Vector 4113
125 g	Escorez 1310LC
10 g	Tufflo 6056
1,5 g	Irganox 1010

La masa adhesiva M7 según esta formulación se aplicó en un espesor de capa de 50 g/m^2 sobre una lámina de MOPP (espesor $85 \mu\text{m}$) (cinta adhesiva K7).

Masa adhesiva M8 y cinta adhesiva K8

El polímero M8 a base de poliuretano y la cinta adhesiva K8 se prepararon según el documento WO 2009/138402 A1 y concretamente según el ejemplo 4 de allí. Además se remite en relación con la preparación aún al documento EP 2325 220 A1. Es una espuma sintáctica viscoelástica rellena con microglobos previamente expandidos. El producto se preparó en un espesor de $1000 \mu\text{m}$.

Sustratos usados

Para la prueba de fuerza adhesiva:

Tabla 8: sustratos usados en pruebas de fuerza adhesiva

Sustrato	Descripción	Espesor
EPDM	Lyondell Basell (HX TRC 135X/4 Black), liso	3,5 mm
PE, PP, ABS, PET	Placas de plástico convencionales de polietileno, polipropileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(tereftalato de etileno)	3 mm
acero ASTM	placas de prueba convencionales según la norma ASTM	1 mm
laca 1	BASF FF79-0020 (base: poliuretano) pintada sobre chapa con laca base	1 mm
laca 2	BASF FF99-0778, (base: resina de acrilato) pintada sobre chapa delgada, montada sobre placa de plástico	3,5 mm
CFK	Material compuesto de fibras de carbono	2,3 mm
KTL	Lacado de inmersión catódico sobre chapa	0,8 mm

Datos, ejemplos

Detección de la ventaja del procedimiento con masas adhesivas a base de acrilato

(Tratamiento por plasma según el procedimiento PV1 o de manera análoga a PV1 sobre las superficies indicadas, adhesión directamente tras el tratamiento)

Tabla 9
Fuerza adhesiva [N/cm]

Cinta adhesiva	Tratamiento	EPDM	PE	ABS	acero ASTM	Laca 1	Laca 2
K1	PV1	42,16	42,98	42,55	44,41	39,99	40,54
	no tratado	1,93	0,62	13,70	5,38	3,21	4,87
	tratado solo sustrato	5,78	5,78	3,90	5,30	4,44	4,25
	tratado solo masa adhesiva	1,10	0,71	11,47	43,22	2,85	4,00
K2	PV1	35,69	17,05	33,97	33,26	26,71	30,82
	no tratado	1,95	1,78	11,90	12,39	6,34	10,70
	tratado solo sustrato	18,61	14,16	13,66	13,19	12,61	12,19
	tratado solo masa adhesiva	0,96	1,93	8,75	19,54	6,35	8,11
K3	PV1	87,53	76,85	84,87	84,65	81,76	83,81
	no tratado	3,11	2,38	38,11	49,67	11,91	30,21

Cinta adhesiva	Tratamiento	Fuerza adhesiva [N/cm]				Laca 1	Laca 2
		EPDM	PE	ABS	acero ASTM		
K4	tratado solo sustrato	61,65	64,85	43,25	73,14	37,47	39,20
	tratado solo masa adhesiva	3,63	2,80	65,86	83,01	5,57	26,45
	PV1	68,61	62,80	71,62	71,53	74,18	73,36
	no tratado	1,62	2,07	12,52	25,74	8,66	17,27
	tratado solo sustrato	30,42	28,05	30,63	32,55	33,2	33,17
K5	tratado solo masa adhesiva	3,36	2,02	10,27	69,17	9,63	17,57
	PV1	39,25	30,17	37,80	39,38	38,20	38,10
	no tratado	0,69	0,63	9,95	28,25	2,15	17,17
	tratado solo sustrato	24,04	22,69	25,70	30,90	24,69	27,37
	tratado solo masa adhesiva	0,60	0,56	1,51	38,74	2,15	2,76

En este caso se detecta para distintas masas de acrilato de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención que puede generarse una amplia independencia de la fuerza adhesiva, aumentada mediante el procedimiento, del sustrato, en particular también sobre sustratos con baja energía de superficie.

5 En casos individuales puede encontrarse la fuerza adhesiva sobre un sustrato con alta energía de superficie como acero también sin el procedimiento ya próxima al máximo para la masa adhesiva dada. Esto no va en contra de la invención.

10 Puede no excluirse en casos individuales que la adhesión sobre un sustrato no consiga el máximo de fuerza adhesiva posible con cada ajuste de tratamiento tras un almacenamiento de tres días a 23 °C. Esto puede compensarse mediante una adaptación de los parámetros de tratamiento o tiempo de fijación más largo.

15 Especialmente importante es el conocimiento de que en casi todos los casos mostrados en el presente documento, la suma de los aumentos de la fuerza adhesiva mediante el tratamiento individual de sustrato O masa adhesiva no consigue el valor que se consigue mediante el tratamiento de sustrato Y masa adhesiva. (El "aumento de la fuerza adhesiva" se define según esto como la diferencia del valor "tras el tratamiento" y "antes del tratamiento".) El efecto mediante el procedimiento enseñado es en la mayoría de los casos sinérgico, o sea más que la suma de los efectos individuales.

20 En particular, el efecto con frecuencia no satisfactorio del tratamiento de un lado únicamente hace que el tratamiento de los dos lados no sea obvio. Como ejemplo se toma la adhesión de K1 sobre PE:

- sin tratamiento se encontraba la fuerza adhesiva en 0,62 N/cm.
- 25 - Tras el tratamiento solo del sustrato se encontraba la fuerza adhesiva en 5,78 N/cm, se consiguió por tanto un aumento decepcionante de 5,16 N/cm.
- Tras el tratamiento solo de la masa adhesiva se encontraba la fuerza adhesiva en 0,71 N/cm, se consiguió por tanto un aumento despreciable de 0,09 N/cm.
- La suma de estos aumentos asciende por tanto a menos de 5,25 N/cm.
- 30 - Por el contrario se encuentra el aumento mediante el procedimiento enseñado en sorprendentemente 42,36 N/cm.

Aumento relativo y máxima fuerza adhesiva

35 (mediante el procedimiento PV1)

		Tabla 10	
		Valores promedio sobre 6 sustratos (EPDM, PE, ABS, acero ASTM, laca 1, laca 2)	
Cinta adhesiva	Característica especial de la masa adhesiva	Mejora promedio de la fuerza adhesiva	Fuerza adhesiva máxima promedio [N/cm]
K1	espuma	2055 %	42,11
K2	acrilato puro	675 %	29,58
K3	espuma con resina	1233 %	82,97
K4	espuma con resina	1567 %	70,35
K5	espuma	2166 %	37,15

40 En este caso se muestra que un relleno o una espumación conduce a aumentos relativos especialmente altos de la fuerza adhesiva. En particular la combinación con adición de resina conduce tanto a un aumento relativo alto como también a una fuerza adhesiva absoluta alta.

Detección sobre sustratos adicionales

45

Con cinta adhesiva K1

(Tratamiento por plasma según el procedimiento PV1, adhesión directamente tras el tratamiento)

5

Tabla 11

Cinta adhesiva K1	Fuerza adhesiva [N/cm]			
Tratamiento:	PP	PET	CFK	KTL
PV1	45,53	47,10	38,16	37,58
sin tratamiento	3,95	9,61	7,16	3,97
tratado solo el sustrato	17,71	12,11	12,47	14,81
tratado solo la masa adhesiva	2,98	25,85	37,16	36,98

En este caso se detecta el efecto para otros sustratos. En particular se muestra el efecto para un material compuesto de fibras de carbono (CFK) y un lacado de inmersión catódica (KTL).

- 10 Estos sustratos y los sustratos de los ejemplos anteriores son especialmente relevantes para la construcción de automóviles. EPDM es un material típico para obturaciones, KTL y las lacas 1 y 2 se usan para lacados de carrocería. CFK es un material relevante en el futuro para la construcción ligera.

Detección de la ventaja con otras masas adhesivas

15

(Tratamiento por plasma según el procedimiento PV1, adhesión directamente tras el tratamiento)

Tabla 12

Cinta adhesiva	Química básica de la masa adhesiva sensible a la presión	Tratamiento	Fuerza adhesiva	
			PE	Acero ASTM
K6	caucho natural	PV 1	9,40	8,80
		no tratado	5,56	8,22
K7	Caucho sintético	PV 1	8,80	7,96
		no tratado	4,04	6,72
K8	Poliuretano	PV 1	18,98	17,01
		no tratado	3,51	3,61

- 20 En este caso se detecta el efecto para masas adhesivas a base de otra química. Básicamente puede observarse el efecto positivo, sin embargo debido a la fuerza adhesiva máxima limitada de las masas adhesivas no está presente ningún aumento así significativo de la fuerza adhesiva. Esto demuestra el rendimiento limitado de estas cintas autoadhesivas, a pesar de la adhesión aumentada mediante el procedimiento.

25 Detección de la mejora de la resistencia al cizallamiento

(Tratamiento por plasma según el procedimiento PV1, adhesión directamente tras el tratamiento)

Tabla 13

Cinta adhesiva	SSZ 70 ° 1 kg [min]		Cizallamiento [mm]	máx. (fuerza adhesiva máx. promedio tabla [N/cm]) según 10 PV1
	Sin plasma	PV1		
K2	100	10.000	1 mm	29,58
K3	200	10.000	10 mm	82,97
K4	150	10.000	1 mm	70,35

30

En este caso, con las cintas adhesivas a base del polímero M2 se demuestra la mejora de la adhesión mediante la prolongación del tiempo de permanencia por cizallamiento (SSZ) a 70 °C. Las cintas adhesivas K2 a K4 usadas se basan en el polímero base M2 y se diferencian mediante la adición de resina y materiales de relleno. Sin el tratamiento por plasma son los SSZ a 70 °C insuficientes, sin embargo tras el tratamiento son completamente satisfactorios. En particular, la combinación de relleno con microesferas huecas y la adición de resina (cinta adhesiva K4) muestra un alto tiempo de permanencia por cizallamiento con bajo cizallamiento con carga así como alta fuerza adhesiva (véase la tabla anteriormente).

35

Detección de altas fuerzas adhesivas tras breve tiempo

40

(Tratamiento por plasma según el procedimiento PV1, adhesión directamente tras el tratamiento)

Tabla 14
Fuerza adhesiva [N/cm]

Cinta adhesiva	Tratamiento	Tiempo de almacenamiento tras la adhesión antes de la medición tal como se indica, a 23 °C/50 % humedad relativa	EPDM	PE	ABS	Acero ASTM	Laca 2
K1	sin	3 días	1,93	0,62	13,70	5,38	4,87
	PV1	5 min	45,99	37,27	25,65	32,32	29,17
	PV1	3 días	42,16	42,98	42,55	44,41	40,54
K2	sin	3 días	1,95	1,78	11,90	12,39	10,70
	PV1	5 min	19,09	25,10	17,72	14,37	23,07
	PV1	3 días	35,69	17,05	33,97	33,26	30,82
K3)	sin	3 días	3,11	2,38	38,11	49,67	30,21
	PV1	5 min	51,63	47,82	86,45	90,37	84,82
	PV1	3 días	87,53	76,85	84,87	83,01	83,81
K5	sin	3 días	0,69	0,63	9,95	28,25	17,17
	PV1	5 min	21,09	34,47	42,90	43,74	42,59
	PV1	3 días	39,25	30,17	37,80	39,38	38,10

En este caso se detecta que este procedimiento no requiere largos tiempos de fijación. Las fuerzas adhesivas en los ejemplos alcanzan tras 5 min de manera continua al menos 14 N/cm.

Sorprendentemente alcanzan las fuerzas adhesivas en los ejemplos mediante el tratamiento con PV1 ya tras 5 min valores más grandes que sin tratamiento y tres días de tiempo de fijación. Las masas adhesivas especialmente adecuadas alcanzan > 40 N/cm tras 5 min.

La cinta adhesiva K3 alcanzó mediante nuestra invención tras 5 min sobre acero, una fuerza adhesiva de 90 N/cm, un valor extraordinariamente alto.

Detección de parámetros de tratamiento alternativos

(Tratamiento por plasma de manera análoga al procedimiento PV1, modificaciones en comparación con PV1 tal como se indica, adhesión directamente tras el tratamiento)

Tabla 15

Sustrato	Cinta adhesiva	Gas de proceso	Distancia a la superficie de masa adhesiva [mm]	Distancia a la superficie de la base [mm]	F [N/cm]
acero ASTM	K2	Sin tratamiento	-	-	10,70
acero ASTM	K2	aire	5	8	33,14
acero ASTM	K2	aire	8	8	35,85
acero ASTM	K2	aire	11	8	33,69
acero ASTM	K2	aire	14	8	32,87
acero ASTM	K2	aire	17	8	32,67
PP	K3	Sin tratamiento	-	-	4,48
PP	K3	N2	5	6	83,55
PP	K3	N2	11	12	82,63
PP	K3	N2	17	18	82,86
PP	K3	aire	5	6	79,85
PP	K3	aire	8	9	83,90
PP	K3	aire	11	12	83,21
PP	K3	aire	17	18	57,52

En este caso se detecta que el procedimiento es robusto frente a la variación de distancias y gas de procedimiento. La ventana de proceso es sorprendentemente grande.

De manera sorprendente, en el caso de funcionamiento con N2, puede usarse una distancia de tratamiento más grande que con aire.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aumento de la adhesión entre una capa de masa adhesiva sensible a la presión, que presenta una superficie opuesta a un sustrato y una superficie dirigida al sustrato, y la superficie de un sustrato, en el que la superficie dirigida al sustrato de la capa de masa adhesiva sensible a la presión y la superficie del sustrato, que está cubierta con la capa de masa adhesiva sensible a la presión, se tratan en cada caso con plasma a presión atmosférica, en el que la capa de masa adhesiva sensible a la presión está constituida por una capa de masa adhesiva sensible a la presión de acrilato puro o mayoritariamente de acrilato, espumada mediante microglobos que pueden expandirse, y concretamente está constituida por una masa de adhesivo termofusible o una masa reticulada por UV.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los siguientes gases de proceso puros o mezclas de gases de proceso forman una atmósfera de tratamiento: N₂, aire comprimido, O₂, H₂, CO₂, Ar, He, amoníaco, etileno, en el que pueden añadirse además vapor de agua u otras partes constituyentes volátiles, preferentemente N₂ y aire comprimido.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los tratamientos tienen lugar a presión normal.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que están contenidos o se añaden aerosoles reactivos en la atmósfera de tratamiento.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plasma se aplica por medio de una o varias boquillas.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el plasma se aplica por medio de una boquilla giratoria, de manera especialmente preferente en el caso de funcionamiento con aire comprimido.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el caso de un tratamiento directamente antes de la adhesión la distancia temporal a la adhesión es <1 s, en el caso de un tratamiento en línea antes de la adhesión está en el intervalo de segundos a minutos, en el caso de un tratamiento fuera de línea, en el intervalo de horas a días y en el caso de un tratamiento en el proceso de preparación de la cinta adhesiva, en el intervalo de días a muchos meses.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que uno o los dos tratamientos están constituidos por varias etapas de tratamiento individuales.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la distancia temporal entre tratamientos múltiples llega desde aproximadamente 0,1 s (durante la rotación de la boquilla) hasta 1 año (cuando se distribuye un producto tratado, con un tratamiento de renovación antes de la aplicación).
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento previo de una de las superficies relevantes se realiza con un generador de plasma determinado, en el que en un momento posterior se complementa o se renueva el tratamiento con un generador de plasma diferente.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los tratamientos de la superficie de la capa de masa adhesiva y de la superficie del sustrato son idénticos.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de masa adhesiva sensible a la presión forma una cinta adhesiva sin soporte, de una sola capa, de adhesión en los dos lados.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa de masa adhesiva sensible a la presión está aplicada sobre un soporte, preferentemente sobre una lámina, una espuma, un material no tejido y/o un tejido, de manera muy especialmente ventajosa sobre un soporte viscoelástico.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el espesor de la capa de masa adhesiva sensible a la presión o de la cinta adhesiva formada con esta es $\geq 20 \mu\text{m}$, preferentemente $\geq 100 \mu\text{m}$, de manera muy especialmente preferente $\geq 300 \mu\text{m}$ y/o es como máximo $\leq 1500 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 1000 \mu\text{m}$.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como sustratos se usan sustratos polares así como no polares, en particular acero, aluminio, plásticos/polímeros tales como poliéster (por ejemplo PET), PVC, PC, PE, PP, EPDM, ABS, goma así como vidrio, cerámica, lacas y lacados, KTL, materiales compuestos tales como CFK, productos de material compuesto de madera, cartonajes revestidos, láminas, botellas, recipientes de plástico, envases, piezas de carcasa.

16. Adhesión entre una capa de masa adhesiva sensible a la presión y un sustrato, obtenida según al menos una de las reivindicaciones anteriores.

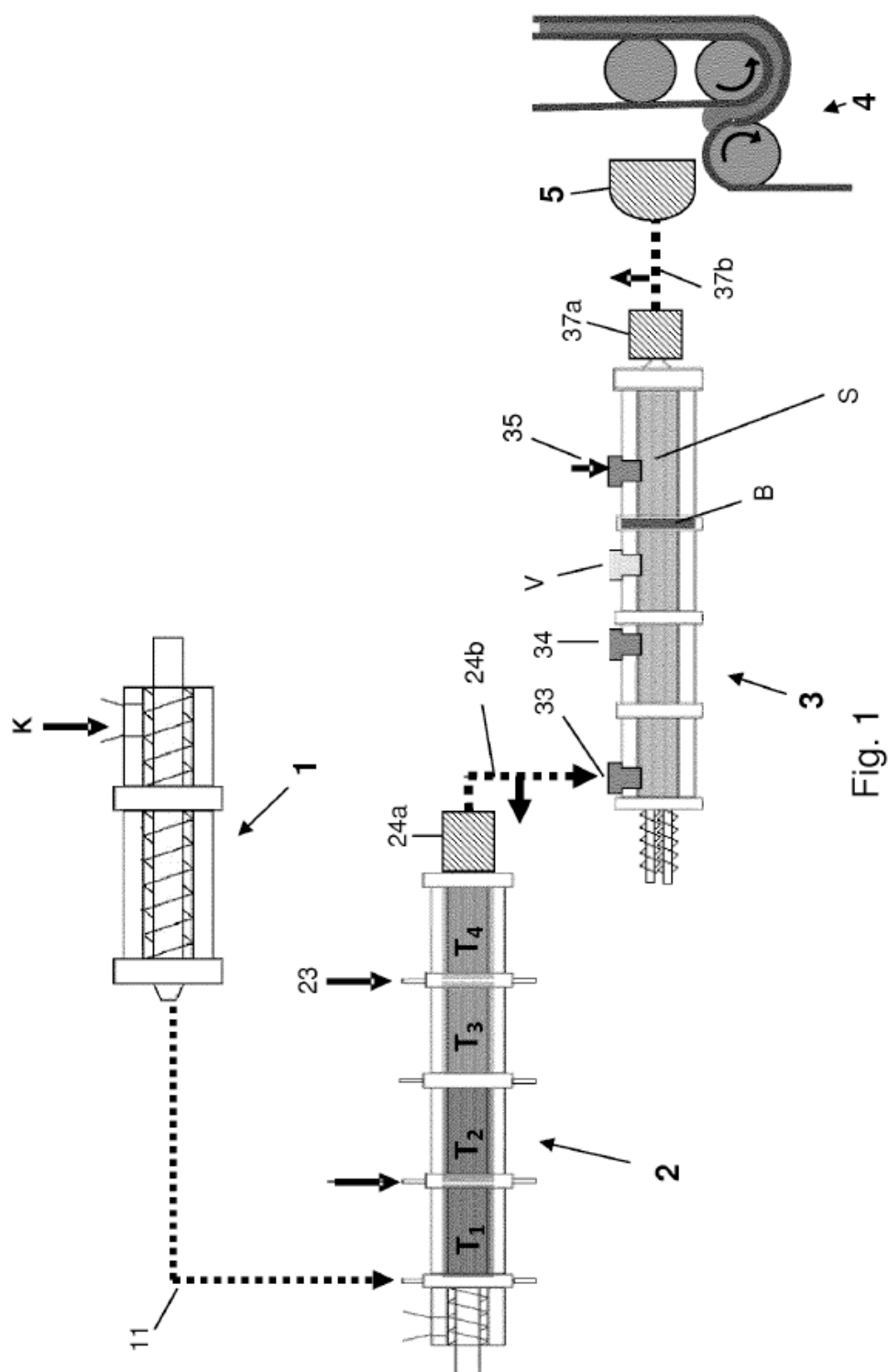


Fig. 1