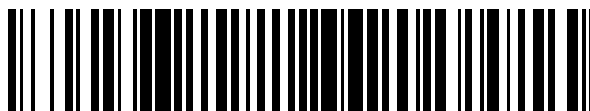


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 892**

51 Int. Cl.:

C09J 153/02 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

C08L 91/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2015 E 15002710 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3144361**

54 Título: **Composición adhesiva y cinta adhesiva con baja deformación plástica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2019

73 Titular/es:

**NITTO BELGIUM N.V (100.0%)
Eikelaarstraat 22
3600 Genk, BE**

72 Inventor/es:

WOUTERS, JIMMY

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 702 892 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

Composición adhesiva y cinta adhesiva con baja deformación plástica

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende una mezcla de un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS, por sus siglas en inglés) y copolímeros de dibloque de estireno-butadieno (SB, por sus siglas en inglés), a cintas adhesivas que comprenden dicha composición y a métodos de su preparación.

Antecedentes de la invención

El uso de composiciones adhesivas que comprenden copolímeros de bloques como componentes termoplásticos en la preparación de composiciones de adhesivo sensible a la presión (PSA, del inglés *pressure-sensitive adhesive*) y adhesivos de fusión en caliente se conoce ampliamente. Normalmente, dichas composiciones comprenden copolímeros de bloques acrílicos (véase, por ejemplo, el documento US 2003/0114582 A1) o copolímeros de bloques lineales y/o radiales a base de bloques de poliestireno y bloques de polibutadieno y/o poliisopreno, tales como, por ejemplo, copolímeros de tribloque de estireno-isopreno-estireno (SIS, por sus siglas en inglés) y copolímeros de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) radiales o lineales, como se divulga en los documentos US 2008/0153981 A1, WO 2006/017763 A2 y WO 2014/020243, por ejemplo.

En diversas aplicaciones industriales y domésticas, existe la necesidad de composiciones adhesivas que presenten una alta resistencia a la cizalla, una buena adhesión a una diversidad de sustratos (por ejemplo, polipropileno, tejido de vidrio, acero pintado y aceitoso), una baja deformación plástica, facilidad de retirada y sin residuos y aplicabilidad en un amplio intervalo de temperaturas.

A este respecto, el documento US 2011/0105672 A1 divulga una composición adhesiva que tiene una adhesión en bucle favorable, donde la composición comprende: un copolímero de bloque que consiste en un copolímero de tribloque y un copolímero de dibloque, comprendiendo cada uno un polímero de monómero vinilaromático y un polímero de dieno conjugado; y una resina adhesiva hidrocarbonada. Dicha composición también necesita esencialmente la adición de un plastificante con el fin de que sea procesable. Sin embargo, el uso de plastificantes y componentes de bajo peso molecular y/o líquidos (por ejemplo, polibutenos líquidos, aceites, parafinas, disolventes) en general es desventajoso en aspectos ambientales y en aplicaciones a alta temperatura debido al posible desarrollo de olores y al empañamiento.

El documento US 2014/0371376 A1 divulga un pegamento y una cinta de adhesivo sensible a la presión que conservan altas fuerzas de unión y resistencias a la cizalla incluso a temperaturas elevadas, comprendiendo la composición de PSA un copolímero de bloque vinilaromático, al menos una resina adherente y un segundo copolímero a base de un monómero vinilaromático y un anhídrido insaturado. Sin embargo, la facilidad de retirada de dichas composiciones de PSA y las propiedades adhesivas en superficies aceitosas dejan espacio para la mejora.

Por tanto, sigue siendo deseable proporcionar composiciones y cintas adhesivas respetuosas con el medio ambiente que al mismo tiempo muestren una alta resistencia a la cizalla, bajas tasas de deformación plástica, una adhesión excelente en un gran número de superficies, una escurridura baja o nula a altas temperaturas, una buena elaborabilidad y una retirada fácil sin dejar residuos.

Además, es deseable proporcionar un método mejorado para fabricar dichas composiciones y cintas adhesivas.

Sumario de la invención

La presente invención resuelve este objeto con la materia objeto de las reivindicaciones que se definen en el presente documento. Las ventajas de la presente invención se explicarán adicionalmente en detalle en la sección a continuación y serán evidentes otras ventajas para el experto en la materia tras tomar en consideración la divulgación de la invención.

En términos generales, en un aspecto, la presente invención proporciona una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende una mezcla de: (a) un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno, (b) un copolímero de dibloque de estireno-butadieno y (c) una resina de hidrocarburo alifático modificada aromática; donde el contenido del componente (c) en la mezcla está en el intervalo del 10 al 45 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

En el presente documento, la mezcla comprende adicionalmente una carga, seleccionándose la carga preferentemente entre cualquiera de tiza, alúmina, gel de alúmina, boehmita, pseudoboehmita, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, piropilato, zeolita, talco, sílice, gel de sílice, silicatos de calcio sintéticos, polvo de ácido

silícico anhidro, hidróxido de aluminio, barita, sulfato de bario, yeso o sulfato de calcio, y donde el contenido de carga en la mezcla está en el intervalo del 10 al 50 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las definiciones anteriores, donde el contenido del componente (c) en la mezcla está en el intervalo del 25 % en peso al 40 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla y donde el componente (c) tiene preferentemente una viscosidad de fusión inferior a 840 mPa·s a 160 °C.

10 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una composición de adhesivo sensible a la presión como se ha descrito anteriormente, donde la mezcla comprende adicionalmente un agente tixotrópico, estando el contenido del agente tixotrópico en la mezcla preferentemente en el intervalo del 0,1 % en peso al 25 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 18 % en peso con respecto al peso total de la mezcla. Preferentemente, el agente tixotrópico es arcilla.

15 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las definiciones anteriores, donde el contenido total de los componentes (a) y (b) es inferior al 38 % en peso con respecto al peso total de la mezcla y preferentemente está en el intervalo del 5 % en peso al 38 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

20 Un aspecto adicional de la presente invención es una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las definiciones anteriores, donde la composición no comprende componentes líquidos y/o donde la composición no comprende un plastificante en un contenido del 8 % en peso o más con respecto al peso total de la mezcla.

25 La presente invención proporciona adicionalmente una cinta de adhesivo sensible a la presión que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las definiciones anteriores.

30 Otro aspecto de la presente invención es un método de fabricación de una cinta de adhesivo sensible a la presión, que comprende las etapas de: preparar una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las definiciones anteriores, preferentemente mediante un proceso de extrusión; y hacer pasar la composición de adhesivo sensible a la presión a través de un troquel plano.

Breve descripción de los dibujos

35 La FIG. 1 es una representación esquemática de un método de ejemplo para producir una cinta de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención.

La FIG. 2A y la FIG. 2B representan esquemáticamente un método de ejemplo para producir una cinta de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención que comprende mezclar en una amasadora.

La FIG. 3 ilustra la configuración/montaje utilizado para la evaluación del rendimiento de la cinta de PSA.

40

Descripción detallada de la invención

Para una comprensión más completa de la presente invención, ahora se hace referencia a la siguiente descripción de las realizaciones ilustrativas de la misma:

45

Composición de adhesivo sensible a la presión

50 En una primera realización, la presente invención se refiere en general a una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende una mezcla de: (a) un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno, (b) un copolímero de dibloque de estireno-butadieno y (c) una resina de hidrocarburo alifático modificada aromática; donde el contenido del componente (c) en la mezcla está en el intervalo del 10 al 45 % en peso con respecto al peso total de la mezcla. Se ha descubierto sorprendentemente que dicha composición permite la producción de cintas de adhesivo sensible a la presión que presentan una alta resistencia a la cizalla, una baja deformación plástica cuando se aplica fuerza en la cizalla, se desprenden fácilmente tirando en vista de una resistencia de cohesión favorable y son particularmente útiles para la unión en una gran diversidad de superficies (por ejemplo, acero aceitoso) y en ambientes de temperaturas elevadas. En una realización preferida, la composición de adhesivo sensible a la presión consiste en la mezcla que comprende los componentes (a), (b) y (c).

55

60 El copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) utilizado como componente (a) de la presente invención es un copolímero de bloque A-B-A lineal o radial del tipo que comprende un bloque B elastomérico (bloque central) derivado de butadieno, es decir, polimerizado a partir de butadieno, ya sea solo o junto con una pequeña proporción de otros monómeros, o derivado de un copolímero de etileno y butileno; y bloques A termoplásticos (bloques terminales) derivados de estireno, es decir, polimerizados a partir de estireno u homólogos de estireno. Se requiere la presencia de copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) para proporcionar cintas de PSA con una tasa de deformación plástica suficientemente baja. Además, el uso de copolímeros de tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) tiene la ventaja de que aumenta eficazmente la temperatura de aplicación máxima

65

de las cintas de PSA resultantes a 110 °C o más y que es menos costoso en comparación con los copolímeros de tribloque de estireno-isopreno-estireno (SIS). Los bloques de estireno individuales en el componente (a) constituyen preferentemente el 5-50 % en peso, más preferentemente del 20 al 40 % en peso del copolímero de tribloque. Preferentemente, el copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno presenta una estructura lineal. El peso molecular promedio en peso del copolímero de tribloque de SBS está preferentemente en el intervalo de 10.000 a 500.000 y/o es superior al del copolímero de dibloque de SB utilizado como componente (b).

El copolímero de dibloque de estireno-butadieno (SB) utilizado como componente (b) es un copolímero de bloque A-B lineal o radial del tipo que comprende un bloque B elastomérico (bloque central) derivado de butadieno, es decir, polimerizado a partir de butadieno, ya sea solo o junto con una pequeña proporción de otros monómeros, o derivado de un copolímero de etileno y butileno; y un bloque A termoplástico derivado de estireno, es decir, polimerizado a partir de estireno u homólogos de estireno. Se observa que los bloques A y B presentes en cada uno de los componentes (a) y (b) pueden ser iguales o diferentes. La presencia de copolímeros de dibloque de estireno-butadieno-estireno (SB) garantiza una adhesión suficiente en una amplia gama de superficies, es decir, superficies de acero BA aceitosas. Los bloques de estireno individuales en el componente (b) constituyen preferentemente el 5-50 % en peso, más preferentemente del 20 al 40 % en peso del copolímero de dibloque. Preferentemente, el copolímero de dibloque de estireno-butadieno presenta una estructura lineal. El peso molecular promedio en peso del copolímero de dibloque de SB está preferentemente en el intervalo de 1.000 a 50.000 y/o es superior al del copolímero de tribloque de SBS utilizado como componente (a).

En general, la relación de peso de los componentes (a) a (b) en la mezcla está preferentemente en el intervalo de 1:99 a 99:1. Con el fin de obtener un equilibrio favorable entre las propiedades de adhesión y el rendimiento de deformación plástica, la relación de componentes (a) a (b) en la mezcla está preferentemente en el intervalo de 10:90 a 90:10, más preferentemente de 20:80 a 80:20, incluso más preferentemente de 30:70 a 70:30 en peso.

El contenido total de los componentes (a) y (b) es preferentemente inferior al 38 % en peso con respecto al peso total de la mezcla, ya que cantidades mayores pueden promover la escurridura en condiciones de alta temperatura. Más preferentemente, el contenido total de los componentes (a) y (b) está en el intervalo del 5 % en peso al 38 % en peso, incluso más preferentemente del 15 % en peso al 38 % en peso, más preferentemente del 25 % en peso al 38 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

La resina de hidrocarburo alifático modificada aromática utilizada como componente (c) no está particularmente limitada siempre que esté modificada aromáticamente y presente suficiente compatibilidad con el copolímero de tribloque de SBS. La resina de hidrocarburo puede ser una resina de hidrocarburo C5, C5/C9 o C9. La resina de hidrocarburo alifático modificada aromática presenta preferentemente un punto de reblandecimiento de anillo y bola en el intervalo de 80 a 105 °C, más preferentemente en el intervalo de 85 a 102 °C (según se determina por la norma ASTM E 28). Las resinas de hidrocarburo alifático modificadas aromáticas preferibles en términos del rendimiento de deformación plástica de la cinta tienen una viscosidad de fusión inferior a 840 mPa·s a 160 °C, más preferentemente una viscosidad de fusión a 160 °C en el intervalo de 450 a 840 mPa·s, que puede determinarse de acuerdo con la norma ASTM D 3236.

Con el fin de garantizar propiedades de adhesión suficiente, el contenido del componente (c) en la mezcla es generalmente del 10 % en peso o más con respecto al peso total de la mezcla, preferentemente del 20 % en peso o más, más preferentemente del 25 % en peso o más.

Además, el límite superior del contenido del componente (c) en la mezcla es del 45 % en peso, preferentemente del 40 % en peso con respecto al peso total de la mezcla, ya que los contenidos de más del 45 % en peso pueden conducir, en algunos casos, a un aumento de la tasa de deformación plástica de la cinta de PSA resultante.

La mezcla comprende adicionalmente una carga. El material de carga no está particularmente limitado y puede seleccionarse, por ejemplo, entre tiza, alúmina, gel de alúmina, boehmita, pseudoboehmita, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, piropilato, zeolita, talco, sílice, gel de sílice, silicatos de calcio sintéticos, polvo de ácido silícico anhidro, hidróxido de aluminio, barita, sulfato de bario, yeso o sulfato de calcio. Preferentemente, la carga se selecciona entre cualquiera de tiza, talco o sílice. Más preferentemente, se usa tiza como material de carga. El uso de una carga no solo reduce los costes de producción de la cinta de PSA sino que, sorprendentemente, también tiende a contribuir a la reducción de la deformación plástica y a la mejora en el rendimiento de cizalla (es decir, módulo de cizalla, cizalla dinámica) de la cinta de PSA. En general, la carga se emplea en un contenido del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 38 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

En una realización preferida adicional en combinación con cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, la mezcla comprende adicionalmente un agente tixotrópico, estando el contenido del agente tixotrópico en la mezcla preferentemente en el intervalo del 0,1 % en peso al 25 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 18 % en peso con respecto al peso total de la mezcla. Se ha descubierto que la presencia de un agente tixotrópico reduce adicionalmente la tasa de deformación plástica y la escurridura a altas temperaturas.

Es preferible usar arcillas naturales y/o sintéticas como agentes tixotrópicos. Como ejemplos, pueden mencionarse

específicamente montmorillonita, caolinita, illita, bentonita, haloisita, arcillas de hectorita y formas modificadas de las mismas.

5 La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención puede contener adicionalmente, opcionalmente, aditivos utilizados convencionalmente en la técnica, tales como, por ejemplo, agentes antienviejamiento, antioxidantes, ablandadores, absorbentes de UV, tensioactivos, agentes antiestáticos y/o agentes colorantes (por ejemplo, negro de carbono).

10 Puesto que la composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención puede fabricarse fácilmente mediante métodos de procesamiento específicamente adecuados para materiales sólidos o altamente viscosos, tales como los procesos de extrusión, en principio, no es necesaria la adición de componentes líquidos o plastificantes a la mezcla con el fin de reducir la viscosidad y mejorar la elaborabilidad en los métodos de mezcla discontinua. Por el contrario, hacerlo sin componentes que sean líquidos en condiciones de procesamiento puede incluso simplificar la fabricación de cintas de PSA por extrusión, por ejemplo. Por tanto, la cantidad de componentes volátiles que pueden provocar altas emisiones totales de carbono en ambientes de temperaturas elevadas puede mantenerse eficazmente al mínimo. Estos beneficios no solo son importantes en aplicaciones industriales automotrices, donde los materiales del interior de los automóviles deben cumplir normas estrictas en términos de emisiones de carbón o VOC (compuestos orgánicos volátiles por sus siglas en inglés) (por ejemplo, los ensayos VDA 277 que establecen la emisión máxima de carbono a $\leq 50 \mu\text{g}$ de C/g), empañamiento (emisión de FOG (mantecas, aceites y grasas por sus siglas en inglés) y emisión de olores, pero, por supuesto, también en aspectos ambientales en general.

25 Es preferible que la composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención no comprenda un plastificante en un contenido del 8 % en peso o más con respecto al peso total de la mezcla, donde los plastificantes pueden incluir plastificantes a base de parafina o nafteno, es decir, polibuteno líquido, copolímeros de poliisopreno líquido, copolímeros de estireno-isopreno líquido, copolímeros de dieno conjugado-estireno líquido, aceite vegetal y derivados, por ejemplo. Más preferentemente, la composición de adhesivo sensible a la presión no comprende en absoluto un plastificante. Además de las ventajas ambientales mencionadas anteriormente, la adición de plastificantes en un contenido del 8 % en peso o más con respecto al peso total de la mezcla afecta adversamente a la tasa de deformación plástica, a las propiedades de cizalla y a la adhesión en superficies aceitosas.

Cinta de adhesivo sensible a la presión y sus aplicaciones

35 En una segunda realización, la presente invención se refiere a una cinta de adhesivo sensible a la presión que comprende la composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la primera realización descrita anteriormente.

40 La cinta de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención puede ser una cinta adhesiva de una sola cara o preferentemente una cinta adhesiva de dos caras. Dependiendo de la aplicación deseada, la cinta de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención puede tener una configuración de una sola capa o de múltiples capas, siempre que al menos una de las capas esté formada por la composición de PSA como se describe en la primera realización.

45 Las cintas adhesivas de una sola cara comprenden normalmente un material portador que se proporciona en una cara de la superficie de la composición de adhesivo sensible a la presión (o capa), donde el material portador está formado preferentemente de láminas de polímero o materiales compuestos peliculares conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliésteres, especialmente tereftalato de polietileno (PET) y naftalato de polietileno (PEN), poliácridonitrilo (PAN), policarbonato (PC), poliamida (PA), polietersulfona (PES) o poliimida (PI). Son posibles otras configuraciones de múltiples capas para cintas adhesivas de una sola cara. Por ejemplo, puede combinarse una capa no adhesiva con mayor rigidez mecánica con la capa de PSA que comprende la composición de PSA de la presente invención para mejorar adicionalmente la separación y/o para permitir producir cintas de PSA más delgadas que sean menos propensas a romperse en la separación.

55 Las cintas adhesivas de doble cara pueden fabricarse sin el uso de un material portador, es decir, aplicando la composición de adhesivo de múltiples capas o de una sola capa antes de la aplicación entre dos revestimientos de liberación flexibles hechos de materiales conocidos convencionalmente por el experto en la materia. Para la aplicación, generalmente se retira en primer lugar un revestimiento, se aplica el adhesivo y después se retira el segundo revestimiento para permitir que el adhesivo se use para unir directamente dos superficies. Como alternativa, la cinta puede comprender un solo revestimiento de liberación en doble cara.

65 Las cintas adhesivas de doble cara que comprenden una configuración de una sola capa, es decir, que comprenden una sola capa de una composición de PSA de acuerdo con la primera realización, pueden fabricarse fácilmente y de una manera rentable. En una configuración de este tipo, es preferible, con fines de mejorar la separación, que el espesor total de la capa única sea superior a $500 \mu\text{m}$, más preferentemente superior a $700 \mu\text{m}$, incluso más

preferentemente 1000 µm o más.

5 Pueden configurarse cintas adhesivas de doble cara que comprenden una configuración de múltiples capas, es decir, que comprenden al menos una capa de una composición de PSA de acuerdo con la primera realización como capa adhesiva, para satisfacer requisitos adicionales dependiendo de la aplicación deseada. Aunque no se limitan a esto, las configuraciones de dos capas pueden comprender una segunda capa que consiste en una composición de PSA diferente a la de la presente invención, que se adapta específicamente para el uso en diferentes superficies, por ejemplo. Además, puede mencionarse una configuración de tres capas de ejemplo, donde las dos capas externas consisten en una composición de PSA de acuerdo con la presente invención y una tercera capa interna proporciona una función adicional dependiendo del fin (por ejemplo, una capa que tiene una dureza o flexibilidad diferentes, una capa de espuma, una capa formada por material menos caro, etc.).

15 En general, las cintas de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención demuestran en particular sus resistencias en aplicaciones de unión industrial y doméstica donde se requiere una alta resistencia a la cizalla, una buena adhesión a una diversidad de sustratos (por ejemplo, polipropileno, tejido de vidrio, acero pintado y aceitoso), una baja deformación plástica, facilidad de retirada y sin residuos, y aplicabilidad en un amplio intervalo de temperaturas. Los campos de aplicación normales incluyen la unión de refuerzo, la amortiguación de vibraciones, la reducción de ruido y/o material aislante térmico en el campo de los electrodomésticos de línea blanca (incluyendo lavavajillas o lavadoras), aplicaciones automotrices, aeroespaciales, de construcción o arquitectura (incluyendo el diseño de interiores), que implican ambientes de temperaturas elevadas (y/o de grandes cambios de temperatura). Con las cintas de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención, también puede conseguirse una unión fuerte en superficies metálicas pintadas, lo que tiene la ventaja de que, por ejemplo, puede unirse material de impregnación después de pintar, reduciendo de este modo la corrosión de la superficie a la que se proporciona la cinta.

25 Método de fabricación de cintas de adhesivo sensible a la presión

30 El método para la preparación de una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado y puede realizarse mezclando los componentes (a), (b) y (c) de acuerdo con técnicas conocidas en la técnica, incluyendo mezclar en una mezcladora discontinua, amasar y/o mezclar mediante un método de extrusión.

35 Pueden fabricarse cintas de adhesivo sensible a la presión preparando una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la primera realización (etapa de mezcla); y hacer pasar la composición de adhesivo sensible a la presión a través de un troquel plano.

40 La aplicación de la composición de adhesivo sensible a la presión como recubrimiento sobre un revestimiento de liberación y/u otras capas puede realizarse después de hacer pasar la composición a través del troquel plano, por ejemplo, mediante el uso de calandrias de múltiples rodillos, donde el revestimiento de liberación y/u otras capas se enrollan en rodillos de acuerdo con la configuración deseada. Con el fin de conseguir ventajosamente superficies planas, es preferible laminar en caliente el revestimiento y la capa adhesiva a temperaturas de 95 a 130 °C, preferentemente de 100 a 120 °C con un rodillo térmico.

45 En una realización preferida de la etapa de mezcla, se preparan gránulos de la mezcla madre mezclando el componente (c), cargas y aditivos opcionales y una fracción inferior a la mitad, preferentemente inferior a un tercio, de la cantidad total de los componentes (a) y (b) para usarse en la composición de adhesivo sensible a la presión real. Una composición de mezcla madre de este tipo puede prepararse usando una extrusora de tornillo doble y un granulador, preferentemente un granulador sumergible. Ventajosamente, como la cantidad total de los componentes (a) y (b) es relativamente baja, los gránulos normalmente no son autoadhesivos y, por tanto, permiten un almacenamiento y una manipulación facilitados. Para la preparación real de la cinta de adhesivo sensible a la presión, los gránulos de mezcla maestra pueden mezclarse con la cantidad restante de los componentes (a) y (b) y pueden extruirse usando una extrusora de tornillo simple o doble.

55 En una realización preferida alternativa, la etapa de mezcla puede realizarse en una sola etapa mezclando (por ejemplo, en una extrusora de tornillo doble) todos los ingredientes (a), (b) y (c) junto con cargas y aditivos opcionales en la cantidad real que ha de usarse en la composición de adhesivo sensible a la presión. Un método de fabricación de cinta de PSA de ejemplo que comprende una etapa de mezcla de este tipo se ilustra en la Fig. 1. En el presente documento, los componentes A y B (donde A puede representar los componentes (a) y (b) y B puede representar el componente (c), por ejemplo) se mezclan en una extrusora de tornillo doble. Después, la mezcla se transfiere a través de una bomba de engranajes (P) y se hace pasar a través de un troquel plano, y se moldea en un revestimiento (véase la parte superior derecha) o se deja caer entre dos revestimientos (véase la parte inferior derecha) de una calandria de múltiples rodillos para obtener una película adhesiva sensible a la presión que tiene una superficie lisa. Como se muestra en la ilustración en la parte inferior izquierda de la Fig. 1, un revestimiento de liberación (3) y un revestimiento de liberación adicional o una capa diferente (4) comprendidos en la cinta pueden enrollarse sobre el revestimiento para un recubrimiento eficiente y continuo.

En una realización preferida alternativa adicional, la etapa de mezcla comprende amasar los componentes comprendidos en la composición sensible a la presión de acuerdo con la primera realización en una amasadora discontinua para producir un compuesto amasado. En la amasadora discontinua, el material se mezcla, normalmente a una temperatura de 120 a 160 °C, preferentemente a una temperatura de 145 a 155 °C (véase, por ejemplo, la Fig. 2A). Se ilustra un método de fabricación de cinta de PSA de ejemplo en la Figura 2B. Después del proceso de amasado, el compuesto puede cortarse opcionalmente en bloques más pequeños y puede envasarse en un revestimiento de silicona para el almacenamiento intermedio o puede usarse directamente en un molino (A). En caso de almacenamiento, puede ser necesario precalentar el material a 80 °C antes de colocarlo en el molino. Se corta una tira de material del molino y se dirige (B y C) a una extrusora (D). Se realiza el recubrimiento de la composición de adhesivo sensible a la presión sobre un revestimiento de liberación y/u otras capas después de hacer pasar la composición extruida a través del troquel plano (E), por ejemplo, mediante el uso de calandrias de múltiples rodillos, donde el revestimiento de liberación y/u otras capas se enrollan en rodillos de acuerdo con la configuración deseada, incluyendo la laminación del revestimiento y la capa adhesiva con un rodillo térmico (F).

15 **Ejemplos**

Preparación de composiciones adhesivas sensibles a la presión

20 Las composiciones adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la presente invención se han preparado mezclando manualmente los componentes de acuerdo con la Tabla 1 en un pequeño recipiente de vidrio. Los componentes se explican a continuación:

25 Como componente (a), se usó Dynasol Calprene® 501, un copolímero de tribloque de SBS disponible en el mercado que tiene una estructura lineal y un contenido total de estireno (en el polímero) del 31 % (de acuerdo con la norma ASTM D-5775).

30 Como componente (b), se usó Dynasol Solprene® 4302, un copolímero de dibloque de SB disponible en el mercado que tiene una estructura lineal y un contenido total de estireno (en el polímero) del 31 % (de acuerdo con la norma ASTM D-5775).

35 Como componente (c), se usó Piccotac® 7590-N, una resina de hidrocarburo alifático modificada aromática disponible en el mercado (punto de reblandecimiento de anillo y bola: 91 °C (norma ASTM E-28); viscosidad de fusión a 160 °C: 520 mPa·s (norma ASTM D 3236).

Escorez® 1102 es una resina de hidrocarburo alifático disponible en el mercado de ExxonMobil Chemical.

Claytone® HT es una arcilla de tipo montmorillonita modificada disponible en el mercado de Southern Clay Products, Inc.

40 Se usó tiza como material de carga de ejemplo. En cada una de las formulaciones de ejemplo, se usó negro de carbono como agente colorante.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
(a) Dynasol 501 [partes en peso]	50	50	50	50	100	-
(b) Dynasol 4302 [partes en peso]	50	50	50	50	-	100
(c) Resina (Piccotac 7590N) [partes en peso]	100	100	200	-	100	100
Tiza [partes en peso]	100	60	100	100	100	100
Resina (Escorez 1102) [partes en peso]	-	-	-	100	-	-
Claytone HT [partes en peso]	10	50	10	10	10	10
Negro de carbono [partes en peso]	4	4	4	4	4	4

45 Preparación de cinta adhesiva sensible a la presión

Se prepararon cintas de adhesivo sensible a la presión usando las composiciones de acuerdo con la Tabla 1, con tamaños de muestra de entre 300 y 500 g, dependiendo de la formulación. Para este fin, en primer lugar, las composiciones se alimentaron a una extrusora de tornillo doble (Berstorff ZE25 A x 31 D-UT), donde se fundieron a 165 °C (últimas zonas de la extrusora a 165 °C, la primera zona a 80 °C para evitar la fusión de la resina en el alimentador de la extrusora) y se extruyeron a una velocidad de 125 rpm para formar una placa gruesa. Se usaron al menos 200 g de cada una de las composiciones para lavar abundantemente la extrusora, mientras que los últimos 100-200 g de material extruido se usaron para el análisis. Después, esta placa gruesa se cortó a un tamaño más pequeño y se prensó en una prensa de calor (Fontijne Holland TP 400) a un disco de 30 cm de diámetro y un espesor de 1 mm (ajuste de temperatura para el prensado: 150 °C; tiempo de prensado: 3 min, presión: 60 kN). Después se prensó el material entre dos revestimientos de liberación (revestimiento de PET) para evitar que se pegara a las placas metálicas de la prensa.

Se han realizado diferentes mediciones para evaluar el módulo de cizalla, la cizalla dinámica, la tasa de deformación plástica, la facilidad de retirada, las propiedades de adhesión (desprendimiento de 180 ° y sobre acero aceitoso después de un tiempo de permanencia de 30 min y 24 h) y la escurridura a 180 °C y 210 °C, cada uno de los cuales se explicará a continuación:

Módulo de cizalla: Las láminas de muestra se mantuvieron a temperatura ambiente durante al menos 1 hora antes del ensayo. Se preparó un montaje de acuerdo con la Fig. 3. Se limpiaron dos placas de metal (acero BA, 1 mm de espesor) con disolvente alcohólico ligero (n-heptano o isopropanol) y se secaron hasta que no se vieron manchas. Fuera de la muestra que se ha de analizar, se cortó un trozo de cinta (1) que tenía un ancho de 20 mm y se colocó en la primera placa (2) exactamente debajo de una línea indicada anteriormente (línea de indicación (4) a 20 mm del borde). La porción de la cinta que no estaba en contacto con la placa (1) se cortó y se retiró el separador de la cinta. Posteriormente, la segunda placa (3) se colocó sobre la cinta exactamente debajo de la línea de indicación y se hizo rodar un rodillo (2 kg) dos veces sobre el montaje. Después de 30 minutos las placas (1) y (2) se separaron tirando en direcciones opuestas (F1/F2) mediante un dinamómetro usando una velocidad de 300 mm/min. Se calculó el módulo y se expresó en MPa.

Cizalla dinámica: Usando la misma medición que para el módulo de cizalla, se usó la fuerza máxima para calcular la fuerza de cizalla dinámica. El resultado se expresó como N/4cm².

Tasa de deformación plástica: La tasa de deformación plástica de las muestras se determinó preparando el montaje para medir el módulo de cizalla y la cizalla dinámica (Fig. 3). Sin embargo, en este caso, las placas se separaron tirando mediante un dinamómetro con una fuerza de 50 N y se midió el alargamiento durante al menos 2 minutos. La tasa de deformación plástica (en mm/min) se calculó como el alargamiento que se produce entre 1 y 2 minutos de aplicación de la fuerza de 50 N.

Desprendimiento de adhesión a 180 °: Todas las muestras se mantuvieron a 23 ° ± 2 °C y una humedad relativa del aire del 50 ± 5 % durante al menos 1 h antes del ensayo. Se limpió una placa de metal (acero BA, espesor de 1 mm) y se desengrasó con disolvente alcohólico ligero (n-heptano o isopropanol) y se secó hasta que no se observaron manchas. En una cara de la cinta de muestra que se ha de analizar, se retiró el revestimiento y se proporcionó una tira cortada de 20 mm de material de muestra sobre la placa metálica. Posteriormente, se retiró el revestimiento en la otra cara de la cinta de muestra y se aplicó una lámina de PET sobre la parte superior de la cinta. Se hizo rodar un rodillo (2 kg) dos veces sobre el ensamblaje resultante con una velocidad de 0,05 m/s. Después de 30 minutos, la adhesión de la cinta sobre el metal en un ángulo de 180 °, es decir, la fuerza de desprendimiento promedio (en N/20 mm) se midió con un dinamómetro (velocidad de 300 mm/min).

Adhesión sobre acero aceitoso: Todas las muestras se mantuvieron a 23 ° ± 2 °C y una humedad relativa del aire del 50 ± 5 % durante al menos 1 h antes del ensayo. Se limpió una placa de metal (acero BA, espesor de 1 mm) y se desengrasó con disolvente alcohólico ligero (n-heptano o isopropanol) y se secó hasta que no se observaron manchas. Se aplicó una película delgada de aceite (aceite de extracción profunda de Fuchs, ~ 1 g/m²) sobre la placa de acero. Se proporcionó una tira cortada de 20 mm de material de muestra sobre la placa de metal. Posteriormente, se hizo rodar un rodillo (2 kg) dos veces sobre el montaje resultante con una velocidad de 0,05 m/s. Después de dejar el panel horizontalmente a temperatura ambiente durante 30 minutos, se midió la adhesión (en un ángulo de 180 °) por medio de un dinamómetro (velocidad de 300 mm/min). La medición se repitió después de dejar el panel horizontalmente a temperatura ambiente durante 24 horas.

Facilidad de retirada: La facilidad de retirada se verificó aplicando la cinta de muestra sobre una placa metálica limpia. La placa de metal (junto con la cinta) se calentó brevemente (1 minuto) a 130 °C para garantizar una alta resistencia de unión. Después de 24 h a temperatura ambiente, la cinta se retiró tirando de la cinta en un ángulo <10 °. En el caso en que la cinta no se rompió y permitió la retirada fácil de la placa de metal, la cinta se consideró retirable.

Escurridura a 180 °C/210 °C: Se cortó una cinta de muestra con una dimensión de 2 cm x 2 cm. El revestimiento se retiró de una cara, dejando el revestimiento en la otra cara unida. Después de unir la muestra a una placa metálica limpia, se hizo una marca con una punta de pluma estrecha en el revestimiento y la placa metálica para indicar la posición original. Posteriormente, la placa de metal (junto con la muestra) se colocó verticalmente en un horno a 180 °C o 210 °C, respectivamente. Después de 20 minutos, la placa se sacó del horno y se dejó enfriar horizontalmente. La cantidad de escurridura (en mm) se determinó midiendo la distancia entre la marca en el revestimiento y la marca en la placa metálica.

Los resultados de los ensayos de rendimiento se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Módulo de cizalla (300 mm/min) [MPa]	2770	14900	16200	22200	5230	3220
Cizalla dinámica (300 mm/min) [N/4cm ²]	295	597	507	635	455	678
Velocidad de deformación plástica [mm/min]	0,01	0,01	0,12	0,00	0,01	0,03
Facilidad de retirada	sí	sí	sí	no	sí	sí
Desprendimiento de adhesión a 180 ° [N/20 mm]	1570	2750	n.m.*	no adhesivo	993	1790
Adhesión sobre acero aceitoso (30 min) [N/20 mm]	1131	2546	3204	no adhesivo	920	1697
Adhesión sobre acero aceitoso (24 h) [N/20 mm]	1340	n.m.*	4210	2780	1080	1730
Escurridura a 180 °C [mm]	0	0	0	0	0	0
Escurridura a 210 °C [mm]	<1	<1	<1	<1	<1	<1
* no medido						

5 Como se muestra por medio de los Ejemplos 1 y 2 en comparación con el Ejemplo comparativo 1, el uso del componente (c) en un contenido mayor que el necesario en la presente invención (es decir, un 48,3 % en peso con respecto al peso total de la mezcla) da como resultado una tasa de deformación plástica indeseablemente alta. Los ejemplos de la presente invención muestran adicionalmente tanto propiedades de adhesión como una facilidad de retirada mejoradas cuando se comparan con una composición que usa una resina de hidrocarburo que no se ha modificado aromáticamente en lugar del componente (c) (Ejemplo comparativo 2). Además, la comparación entre los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos comparativos 3 y 4 muestra que se obtiene un excelente equilibrio entre las propiedades de deformación plástica y el rendimiento de adhesión usando ambos componentes (a) y (b).

10 Por tanto, se ha demostrado que las cintas de PSA de la presente invención presentan al mismo tiempo una alta resistencia de cizalla, bajas tasas de deformación plástica, una excelente adhesión en un gran número de superficies, una escurridura baja o nula a altas temperaturas, una buena elaborabilidad y una retirada fácil sin dejar residuos.

15 Una vez proporcionada la divulgación anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo sensible a la presión que comprende una mezcla de:
 - 5 (a) un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno,
 - (b) un copolímero de dibloque de estireno-butadieno y
 - (c) una resina de hidrocarburo alifático modificada aromática; estando el contenido del componente (c) en la mezcla en el intervalo del 10 al 45 % en peso con respecto al peso total de la mezcla;
- 10 donde la mezcla comprende una carga, estando el contenido de carga en la mezcla en el intervalo del 10 al 50 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.
2. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 1, donde la carga se selecciona entre cualquiera de tiza, alúmina, gel de alúmina, boehmita, pseudoboehmita, carbonato de calcio,
 - 15 carbonato de magnesio, piropilato, zeolita, talco, sílice, gel de sílice, silicatos de calcio sintéticos, polvo de ácido silícico anhidro, hidróxido de aluminio, barita, sulfato de bario, yeso o sulfato de calcio.
3. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el contenido del componente (c) en la mezcla está en el intervalo del 25 % en peso al 40 % en peso, con respecto al
 - 20 peso total de la mezcla.
4. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la mezcla comprende adicionalmente un agente tixotrópico, preferentemente una arcilla.
- 25 5. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 4, donde el contenido del agente tixotrópico en la mezcla está en el intervalo del 0,1 % en peso al 25 % en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 18 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.
6. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el contenido total de los componentes (a) y (b) es de al menos el 25 % en peso con respecto al peso total de la
 - 30 mezcla.
7. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el contenido total de los componentes (a) y (b) está en el intervalo del 25 % en peso al 38 % en peso con respecto al
 - 35 peso total de la mezcla.
8. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente (c) tiene una viscosidad de fusión inferior a 840 mPa·s a 160 °C.
- 40 9. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la composición no comprende componentes líquidos.
10. La composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la composición no comprende un plastificante en un contenido del 8 % en peso o más con respecto al peso total de
 - 45 la mezcla.
11. Una cinta de adhesivo sensible a la presión que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 50 12. Un método de fabricación de una cinta de adhesivo sensible a la presión, que comprende las etapas de:
 - preparar una composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 mediante la mezcla de los componentes (a), (b) y (c); y
 - hacer pasar la composición de adhesivo sensible a la presión a través de un troquel plano.
- 55 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, donde la composición de adhesivo sensible a la presión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 se prepara mediante un proceso de extrusión.

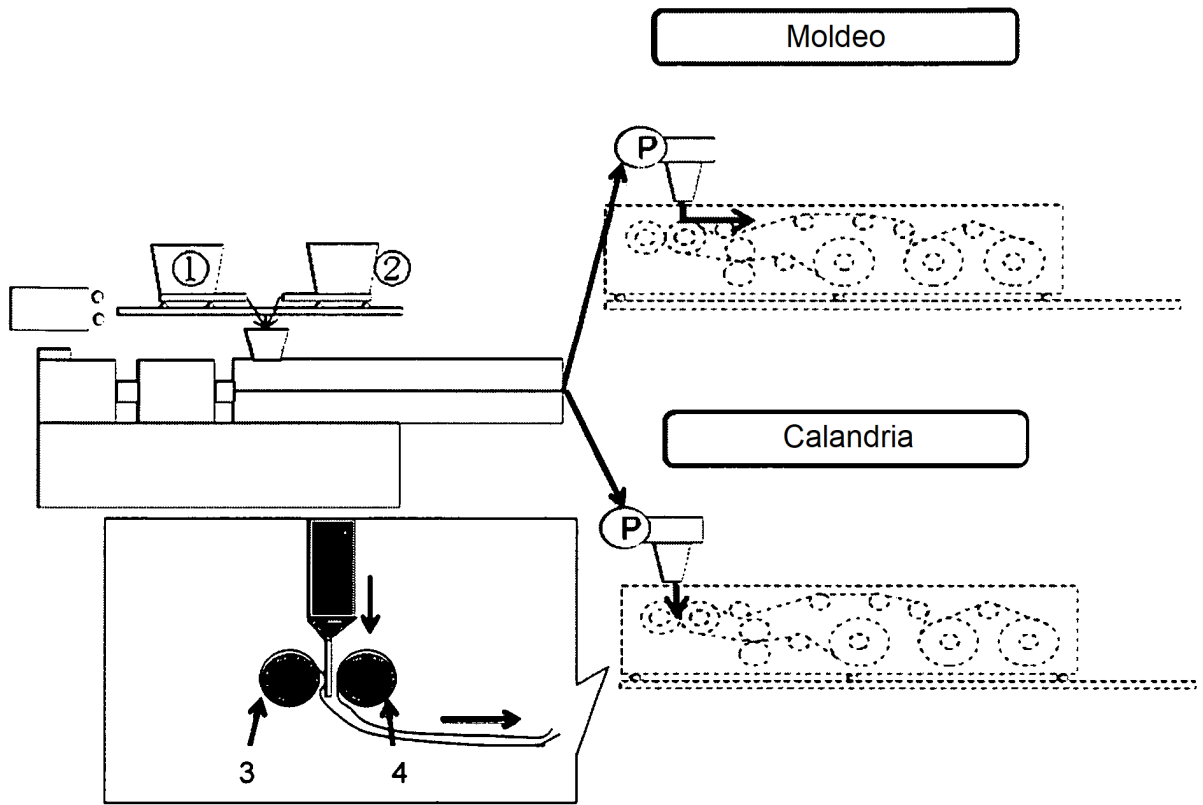


Fig. 1

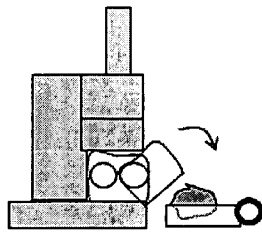
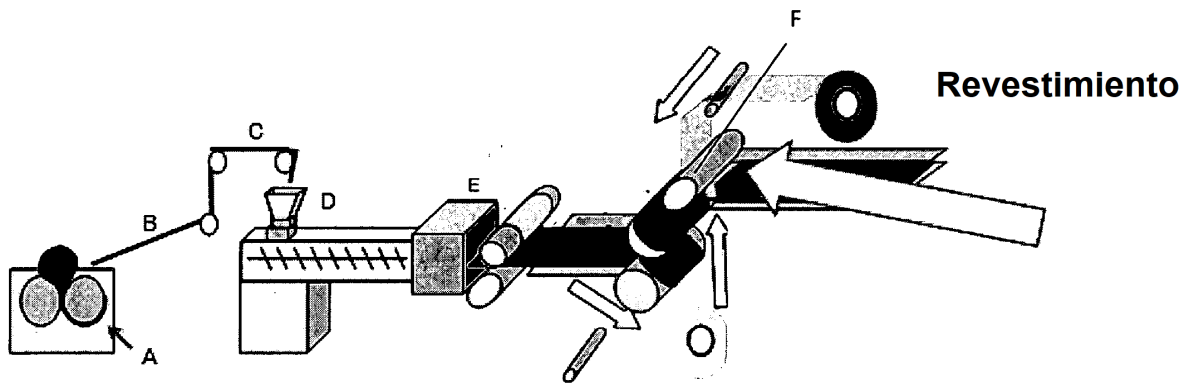


Fig. 2A



Revestimiento de PET

Fig. 2B

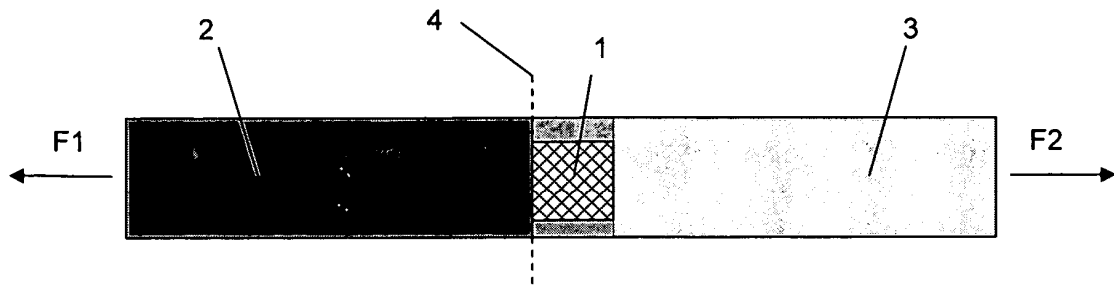


Fig. 3