

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 823**

51 Int. Cl.:

C09J 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2013 PCT/DE2013/000454**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14026668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2013 E 13763178 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2885364**

54 Título: **Agente adhesivo con mezcla adhesiva de acrilato y copolímero de bloque de estireno**

30 Prioridad:

16.08.2012 DE 102012016186

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

02.09.2019

73 Titular/es:

**LOHMANN GMBH & CO. KG (100.0%)
Irlicher Strasse 55
56567 Neuwied, DE**

72 Inventor/es:

**KOPF, PATRIK;
PETRICK, PATRICIA y
KAMELGAN, AXEL**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 723 823 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

Agente adhesivo con mezcla adhesiva de acrilato y copolímero de bloque de estireno

5 La presente invención trata sobre un agente adhesivo sensible a la presión basado en un soporte, equipado de manera adhesiva sensible a la presión por una o por dos caras, o también sin soporte, en forma de una tira adhesiva o de una pieza estampada con un adhesivo sensible a la presión que se compone esencialmente de una mezcla preparada preferiblemente de poliacrilato y un caucho sintético, así como de una o varias resinas adhesivas en un proceso con disolvente. Con respecto a los sistemas adhesivos hasta ahora conocidos un agente adhesivo de este tipo presenta una mejora notable de la adhesión sobre superficies duras, apolares, como por ejemplo las superficies lacadas modernas de la industria automovilística.

10 Con respecto a las propiedades generales, que caracterizan a los adhesivos sensibles a la presión, así como con respecto a todos los tipos conocidos de adhesivos sensibles a la presión y a los componentes habitualmente utilizados ha de remitirse en este punto a la bibliografía especializada, tal como se mencionan por ejemplo también en el documento EP 1263913 B1 sobre el que va a tratarse con detalle más adelante.

15 Las lacas que se emplean hoy en día preferiblemente para el lacado de superficies, en particular, en el sector automovilístico deben cumplir exigencias cada vez más altas en cuanto a, por ejemplo, resistencia a los arañazos, brillo o resistencia térmica y a disolventes y ellos mismos deberían estar exentos de disolventes bajo el punto de vista del medio ambiente. En particular en cuanto al último punto mencionado también se utilizan nuevos procedimientos de elaboración como el del recubrimiento de polvo, por lo que se omite la utilización de disolventes y también la tecnología de las nanopartículas se utiliza cada vez más. Además, actualmente se hacen esfuerzos para configurar las superficies lacadas para que sean regenerables, es decir que los arañazos se reparen por sí mismos, por ejemplo, bajo la acción de altas temperaturas.

20 Como consecuencia de este desarrollo en particular las capas de laca superiores actualmente son más duras, es decir se utilizan sistemas muy reticulados – a menudo provistos con polisiloxanos y otros aditivos – que poseen una energía de superficie esencialmente más baja que las superficies lacadas anteriores.

25 Las mezclas de poliacrilatos y caucho mediante la adición de resinas se conocen en la bibliografía de patentes. A menudo se trata a este respecto de masas adhesivas fundidas en caliente o de masas adhesivas estructurales, en las masa adhesiva sensible a la presión determinadas se trata principalmente de masas adhesivas con propiedades, modos de fabricación y formulaciones distintas a la masa adhesiva de acuerdo con la invención: Las propiedades extraordinarias que se presentan en la presente memoria del adhesivo de acuerdo con la invención mediante la mezcla de componentes compatibles en sí no ha descrito hasta el momento todavía. De este modo también el procedimiento de extrusión es el modo de fabricación preferido hasta el momento, lo que se debe por tanto a que las mezclas de este modo pueden prepararse de manera relativamente sencilla, al poder mezclarse entre sí polímeros en el sentido de una masa homogénea que no se mezclarían en el caso de otros procedimientos de preparación.

30 Así el documento EP 1263913 B1 comprende un poliacrilato y un componente adhesivo termoplástico, basado en un elastómero que comprende un copolímero de bloque de estireno asimétrico en forma de estrella y una resina. Estos dos componentes de adhesivo se mezclan en una relación 70:30 en el procedimiento de extrusión que realiza la reticulación mediante haz de electrones y el adhesivo resultante se caracteriza por un buen comportamiento de cizallamiento y de pelado, buena adherencia a bajas temperaturas, así como un desprendimiento limpio tras la acción de altas temperaturas

35 El documento 2008070386 A1 reivindica un copolímero de bloque de estireno que también puede ser estrellado, en una extrusora mezclado con de 0,1 hasta menos de 10 % en peso de un componente de acrilato, por lo que va a alcanzarse una adhesión mejorada sobre superficies apolares.

40 El documento EP 0868498 B1 especifica una masa adhesiva que está caracterizada porque se compone de un componente adhesivo sensible a la presión como opcionalmente un componente termoplástico o elastómero o termoplástico pegajoso o termoplástico elastómero, no estando permitido un material acrílico en la utilización de un componente elastómero termoplástico de los adhesivos sensibles a la presión.

45 El documento WO 1996025469 A1 trata sobre masas adhesivas anisotrópicas mediante la mezcla de termoplásticos y demás materiales en la masa adhesiva. Esto sucede por medio de extrusoras y recubrimiento por toberas, ya que solo entonces se ha generado una "dirección" en la masa adhesiva y por tanto la anisotropía.

50 El documento WO 2010069800 A1 describe una masa adhesiva sensible a la presión a partir de una mezcla homogénea al menos de un componente de caucho natural y al menos de un componente de poliacrilato, fabricado en una extrusora, realizándose la reticulación a continuación de la conformación de la mezcla mediante curado por haz de electrones.

55 Sin embargo, ninguno de estos documentos describe una masa adhesiva y su composición o un adhesivo preparado

mediante el empleo de esta masa adhesiva con una adhesión y cohesión tan altos que sobre las superficies lacadas modernas, así como una resistencia térmica tan alta como están caracterizadas para la masa adhesiva de acuerdo con la invención y los adhesivos fabricados con ella. La presente mezcla combina la buena adhesión conocida en general de las síntesis de caucho sobre fondos que van a pegarse habitualmente con dificultad con la elevada cohesión y resistencia a la temperatura como se conoce en general por las masas adhesivas sensibles a la presión de poliacrilato. A este respecto las mezclas de acuerdo con la invención no son una simple combinación de las masas adhesivas tomadas como base ya que tal como prueban los ejemplos expuestos más adelante la masa adhesiva de caucho contenida en las mismas se pega solo con dificultad o incluso nada y la masa adhesiva de acrilato contenida en la misma igualmente, aunque es cohesiva y resistente a la temperatura, no se pega bien sobre la laca. Sin embargo, las mezclas pegan muy bien sorprendentemente y presentan además una elevada resistencia al calor, lo que para el experto en la materia no es visible desde los componentes empleados.

Fundamentalmente los cauchos para masas adhesivas pueden dividirse en cauchos naturales y cauchos de síntesis.

Según la norma DIN 53501 a los polímeros no reticulados, pero reticulables con propiedades elásticas a temperatura ambiente se les denomina cauchos. El caucho natural se compone del monómero isopreno (2-metil-1,3-butadieno, C_5H_8), que está polimerizado en una estructura extremadamente unitaria para formar terpeno cis-1,4-poliisopreno. Se asocia a los politerpenos. El caucho natural es de cadena más larga que todos los cauchos de síntesis, no puede fundirse y solo puede reticularse con aditivos, por tanto, es menos adecuados para los propósitos presentes.

El documento WO 01/59024 A1 muestra adhesivos sensibles a la presión que se han hecho compatibles.

Los cauchos de síntesis son sustancias macromoleculares de origen sintético. Tienen cadenas más cortas, por lo tanto, pueden fundirse o incluso ser líquidos y por tanto son más adecuados para la producción de la masa adhesiva de acuerdo con la invención. Fundamentalmente para la producción de la masa adhesiva presente pueden utilizarse todos los tipos de los tipos de los cauchos de síntesis, es decir caucho de butadieno-estireno (SBR), polibutadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de cloropreno (CR) o caucho de butilo (IIR), por mencionar aquí los más importantes. Estos tipos aparecen con respecto a su topología en forma lineal, ramificada o estrellada. Preferiblemente en este caso se utilizan copolímeros de bloque de estireno lineales (SBC), es decir polímeros sintéticos de dos bloques finales de estireno "duros" e isopreno (SIS) o butadieno (SBS) o también mezclas como etileno-butileno (SEBS) como bloques centrales "blandos". Los SBC son muy adecuados como componentes en relación con adhesivos, porque a baja temperatura los bloques S de diferentes moléculas se almacenan juntos y forman una fase. Por lo tanto, este caucho a temperatura ambiente se mantiene unido adecuadamente, es muy cohesivo. A temperaturas más altas, a partir de aproximadamente 80° C. Los bloques S se separan unos de otros, el caucho comienza a fundirse, la cohesión fracasa. Por este motivo los SBC son los cauchos preferidos en los adhesivos termofusibles.

Los poliacrilatos son ésteres de polímero del ácido acrílico, así como derivados de ácido acrílico con alcoholes. Son la base de muchas masas adhesivas. Se denomina componente de poliacrilato en el sentido de esta invención a cada compuesto que se compone de un polímero cuyo esqueleto básico presenta monómeros de acrilato.

El grupo de estos monómeros se compone de todos los compuestos con una estructura que puede derivarse de la estructura de ácido acrílico o ácido metacrílico no sustituido o sustituido o también de ésteres de estos compuestos, que se pueden escribir mediante la fórmula general $CH_2=C(R_1)(COOR_2)$, pudiendo ser el resto R1 un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, el resto R2 puede ser un átomo de hidrógeno o seleccionarse del grupo de los grupos alquilo C1- a C30- saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o no sustituidos.

Los elementos de monómero adecuados se describen en el capítulo "Acrylic Adhesives", en: Donatas Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", segunda edición, editado por Donatas Satas, Van Nostrand Reinhold New York, páginas 396 a 456. De este modo pueden utilizarse por ejemplo como monómeros de tipo acrílico también tales ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico en los que el resto R2 está seleccionado del grupo de los grupos alquilo C4- a C14, en particular grupos alquilo C4- a C9 saturados, no ramificados o ramificados, sustituidos o no sustituidos. Ejemplos específicos sin querer limitarse a esta enumeración son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados, por ejemplo acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoctilo, metacrilato de isoctilo así como metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

Los componentes de poliacrilato pueden contener adicionalmente unidades de monómero adicionales con grupos funcionales. Mediante estos grupos funcionales pueden controlarse por ejemplo la temperatura de transición vítrea, la tendencia a la adhesión y la capacidad de reticulación. Los compuestos de vinilo que contienen tales grupos funcionales son ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido del ácido maleico, estireno, compuestos de estireno, acetato de vinilo, (met)acrilamida, N-(met)acrilamida sustituida, ácido β -acriloxipropiónico, acetato de vinilo, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido tricloroacrílico, ácido itacónico, acetato de vinilo, (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilatos que contienen grupos amino, (met)acrilatos que contienen grupos

hidroxi, de manera especialmente preferible (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, y/o (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, por mencionar algunos ejemplos no concluyentes.

5 Los componentes de poliácrlato contienen habitualmente de 0 a 10 % en peso de estas unidades de monómero adicionales, se emplea o exclusivamente una unidad de monómero adicional o mezclas de los mismos.

10 Las propiedades del componente de poliácrlato se determinan principalmente mediante la selección de los monómeros, el peso molecular alcanzado y el tipo y cantidad del reticulante seleccionado. Los elementos de monómero y reactivos de reticulación se describen en el capítulo ya mencionado anteriormente "Acrylic Adhesives", in: Donatas Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", segunda edición, editado por Donatas Satas, Van Nostrand Reinhold New York, páginas 396 a 456.

15 La temperatura de transición vítrea alcanzada depende de los monómeros utilizados. Los componentes de poliácrlato empleados para las masas adhesivas de acuerdo con la invención presentan en el estado seco temperaturas de transición vítrea en particular entre -80° C. y +25° C., preferiblemente entre -50° C. y +10° C. y de manera especialmente preferible entre -40° C. y 0° C.

20 Para los componentes de poliácrlato es especialmente ventajoso cuando la composición de los monómeros correspondientes se selecciona de tal modo que las masas adhesivas resultantes de acuerdo con D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", 1989, editorial VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] poseen propiedades adhesivas sensibles a la presión. Para ello la temperatura de transición vítrea del componente de poliácrlato debería situarse por ejemplo por debajo de 25° C. y cumplirse el criterio Dahlquist.

25 Los componentes de poliácrlato a los que se recurre para la invención se producen preferiblemente mediante una polimerización iniciada por radicales. La polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico o en presencia de agua o in mezclas de disolventes orgánicos y agua o en sustancia. Preferiblemente se utilizan tan pocos disolventes como sea posible. Habitualmente se polimeriza en atmósfera de nitrógeno. El tiempo de polimerización asciende- según conversión y temperatura - entre seis y 48 h.

30 En la polimerización de disolvente se emplea como disolventes preferiblemente ésteres de ácidos carboxílicos saturados (como acetato de etilo), hidrógenos alifáticos (como n-hexano o n-heptano), cetonas (como acetona o metiletilcetona), bencina con límite de ebullición o mezclas de estos disolventes. Para la polimerización en medios acuosos o mezclas de disolventes orgánicos y acuosos para la polimerización se añaden los emulsionantes y estabilizadores conocidos por el experto en la materia con estos fines. Como iniciadores de polimerización se utilizan compuestos formadores de radicales habituales como por ejemplo peróxidos, compuestos azo y peroxosulfatos. También pueden emplearse mezclas de iniciadores. En la polimerización pueden añadirse reguladores adicionales para la bajada de peso molecular y reducción de la polidispersidad. Como los denominados reguladores de polimerización pueden emplearse por ejemplo alcoholes y éteres. El peso molecular medio Mw de las masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato se sitúa ventajosamente entre 200.000 y 2.000.000 g/mol, más preferiblemente entre 400.000 y 1.000.000 g/mol.

45 Los disolventes ventajosos para la invención son más bien o predominantemente apolares. Puede seleccionarse un disolvente o una mezcla de disolventes en la que tanto el componente de poliácrlato como el componente de caucho sean solubles. Son ventajosos a este respecto por ejemplo bencina, tolueno o n-hexano. Las incorporaciones de disolventes polares como por ejemplo acetona o isopropanol pueden mejorar la solubilidad y con ello la mezcla interna de los componentes.

50 El contenido de sólido del componente de poliácrlato en la polimerización por disolventes se sitúa según la invención en particular entre 30 y 70 % en peso, preferiblemente entre 45 y 60 % en peso.

55 Para mejorar las propiedades de poliácrlatos como adhesivos sensibles a la presión estos reticulan habitualmente tras el recubrimiento. Como mecanismos de reticulación se consideran a este una reticulación química (por ejemplo, compuestos covalentes) o una reticulación física (formación de dominios. La reticulación puede iniciarse a este respecto mediante influencias térmicas, por ejemplo, en el proceso de secado de la masa adhesiva que contiene disolvente o mediante influencias de radiación (luz UV, radiación de electrones). Los reactivos de reticulación son a este respecto, por ejemplo, pero no de forma concluyente, azidirina polifuncional (nombre comercial por ejemplo Trazidin VN, Crosslinker CX-100), isocianatos polifuncionales, acrilatos polifuncionales (nombre comercial por ejemplo Laromer TMPTA), quelatos metálicos (por ejemplo compuestos orgánicos de titanio, aluminio acetilacetato), sales metálicas (por ejemplo sales de zinc), epóxidos polifuncionales y peróxidos orgánicos. Habitualmente estos reactivos de reticulación reaccionan con grupos funcionales o enlaces múltiples o únicos en los componentes de polímero de la masa adhesiva. La reticulación puede tener lugar en la presente invención dentro de los poliácrlatos, pero también dentro de los componentes adicionales de la masa adhesiva como los copolímeros en bloque de estireno y las resinas adhesivas. La reticulación puede realizarse también entre los poliácrlatos y los componentes adicionales de la masa adhesiva. Mediante reticulación adecuada pueden mejorarse por ejemplo resistencias al pelado y al cizallamiento, resistencias a la temperatura y a disolventes y la capacidad para despegarse de la masa adhesiva.

Al menos una resina adhesiva forma un componente adicional de la masa adhesiva de acuerdo con la invención. En el caso de resinas adhesivas se trata de sustancias de pegajosidad, con cuya ayuda, a partir de polímeros de base adecuados pueden formularse adhesivos, es decir las resinas adhesivas otorgan a los polímeros de base por ejemplo propiedades adhesivas, de reticulación y de pegajosidad. Una visión de las resinas adhesivas en general se encuentra en el capítulo "Tackifier Resins", Donatas Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, segunda edición, editado por Donatas Satas, Van Nostrand Reinhold New York, páginas 527 a 544.

Las resinas adhesivas pueden dividirse fundamentalmente en resinas sintéticas (por ejemplo, resinas hidrocarbonadas), semisintéticas (por ejemplo, resinas fenólicas de terpeno) y resinas naturales y sus derivados (derivados de colofonia). Las resinas hidrocarbonadas pueden dividirse en resinas hidrocarbonadas alifáticas (habitualmente sintetizadas a partir del flujo C5 de la elaboración de petróleo), resinas hidrocarbonadas aromáticas (a partir del flujo C9 -de la elaboración de petróleo o también del alquitrán de hulla) y resinas combinadas a partir de componentes de C5- y C9. En la producción (polimerización) podrían incorporarse también monómeros adicionales, como por ejemplo componentes fenólicos. Además, pueden presentarse resinas hidrocarbonadas totalmente o parcialmente hidrogenadas.

En la presente invención se utiliza al menos una primera y una segunda resina adhesiva en una cantidad de 20-60 % en peso, siendo la primera resina adhesiva una resina hidrogenada aromática modificada por fenol, y siendo la segunda resina adhesiva una resina fenólica de terpeno.

En el empleo de masas adhesivas de SBC es desventajoso su reducida estabilidad a largo plazo: El polímero insaturado es propenso a reacciones de oxidación, por tanto, los compuestos insaturados necesitan una protección contra el envejecimiento. La estabilidad a largo plazo de este sistema se ajusta por tanto mediante agentes de protección contra el envejecimiento. En cuanto a los agentes de protección contra el envejecimiento ha de diferenciarse fundamentalmente entre antioxidantes primarios y secundarios. Los antioxidantes primarios actúan interrumpiendo la cadena en la etapa de reproducción de cadena, mientras que los antioxidantes secundarios o preventivos destruyen grupos hidroperóxidos, que activan el inicio de cadena o ramificación de cadena. Los agentes de protección contra el envejecimiento (agentes de antioxidación, antioxidantes) mismos son sustancias químicas orgánicas que se añaden a una estructura de mezcla para protegerlas ante la destrucción, degradación oxidativa, envejecimiento prematuro y autooxidación. Tales aditivos se utilizan en casi todos los sectores de la industria química y farmacéutica para hacer más duraderos agentes químicos o productos fabricados a partir de los mismos, sustancias naturales, plásticos, alimentos y estimulantes, medicamentos y cosméticos. Una visión general sobre antioxidantes habituales y utilizables en el presente contexto también se encuentra por ejemplo en Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. edición, tomo 8, página 25 a 42 (1974).

Un efecto muy bueno en cuanto a la estabilización de la masa adhesiva sensible a la presión a temperaturas más elevadas pudo alcanzarse en el caso presente con antioxidantes del grupo de los cresoles, en este caso en particular 4,6-bis(alquiltioalquil)-o cresol, preferiblemente Irganox ® 1726, Irganox ® 1010 o Irganox ® 1520, pero también pueden emplearse otros antioxidantes a base de fenoles como Vulkanox ® BFK o también otros antioxidantes habituales como DOP (ftalato de dioctilo).

Además, pueden según el efecto que se pretenda, por ejemplo para la coloración o también como antiespumante pueden utilizarse los aditivos que van a encontrarse habitualmente en la producción de adhesivos sensibles a la presión como cargas, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, activadores, pigmentos, agentes de aceleración o retardantes etc. En particular para mezclas de elastómeros y poliácridatos pueden añadirse solubilizadores que a la larga hacen compatibles las fases por lo demás incompatibles tanto antes del recubrimiento como en la capa de masa adhesiva posterior. Ejemplos para ello se encuentran en el artículo "High Performance Plastic Additives based on Controlled Architecture material (CAM) Technology", Cernohous y col., 2003 PLACE Conference & GLOBAL HOT MELT Symposium.

Un adhesivo producido con la masa adhesiva de acuerdo con la invención puede presentarse como cinta adhesiva basada en soporte, equipada de manera adhesiva por una cara o por las dos caras o también sin soporte, pero además también como pieza estampada.

En el caso de adhesivos basados en soporte el soporte puede estar seleccionada de cualquiera de los materiales de soporte de cinta adhesiva conocidos, es decir por ejemplo papel, laminas, láminas metalizadas, espuma, tejido, materiales viscoelásticos y combinaciones de estos materiales mencionados. Materiales de soporte especialmente adecuado son espumas de PE, PP, PB, PIB, PU, PVC, EVA, EPDM, poliestireno o poliácridato.

Para una cobertura de protección del adhesivo antes de su uso pueden emplearse los papeles conocidos por todo el mundo para tales propósitos, así como materiales basados en plástico o en tejido, en caso de demanda en cada caso recubiertos con una sustancia que fomenta la capacidad de despegue de la superficie adhesiva como por ejemplo, alcohol polivinílico o siliconas.

En la producción de la masa adhesiva se mezclan entre sí inicialmente el componente de poliácridato y el componente de caucho de síntesis. En un procedimiento sin disolvente esto puede representarse por ejemplo por

medio de una extrusora. En el procedimiento de disolvente preferido los componentes se mezclan profundamente mediante agitadores. A este respecto pueden utilizarse por ejemplo agitador de aletas, mezcladores de chorro, disolver o mezcladores estáticos. Una mezcla profunda queda garantizada entonces cuando la dispersión originada no es transparente pero casi homogéneo. Esto puede hacerse visible por ejemplo al mostrar un fragmento seco de masa adhesiva estructuras de fase muestra, en las que el diámetro de las fases individuales se sitúa por debajo de 40 µm.

La producción del adhesivo puede realizarse mediante uno de los métodos conocidos por todo el mundo, es decir por ejemplo opcionalmente mediante recubrimiento por cuchilla o con rodillos o también por medio aplicación de toberas.

En el caso de los ejemplos de preparación mencionados abajo se utilizan los siguientes métodos de prueba para la validación:

15 Resistencia al pelado a 90°

La medición de la resistencia al pelado a 90° sucede apoyándose en la norma DIN ISO 1939 en una atmósfera normalizada (23° C., 50% de humedad del aire relativa). El sustrato se limpia con un paño impregnado de bencina y se deja evaporar. Una tira de muestra del ancho 25 se aplica sobre el sustrato. A continuación, un rodillo (de peso 5kg) se hace rodar dos veces por encima de la tira de muestra (5 m/min). La muestra se acondiciona durante 24 horas en una atmósfera normalizada (23° C., 50% humedad del aire) y a continuación se mide la fuerza que debe aplicarse en el caso de un ángulo de tracción de 90° a una velocidad de 50mm/min para despegar la cinta adhesiva del sustrato. En el caso de una cinta adhesiva con soporte de espuma, la adherencia de la masa adhesiva sobre el sustrato puede ser tan alta de modo que sea mayor que la resistencia interna del soporte de espuma. Entonces aparece una hendidura en la espuma (abreviado Ssp). En los soportes de espuma empleados en los ejemplos esto significa que la resistencia al pelado se sitúa por encima de 35 N/cm. Como otros cuadros de rotura adicionales aparecen rotura de cohesión (KB) y rotura normal con residuos sobre el sustrato (RS).

30 Resistencia al pelado a 90° tras almacenamiento en calor

La muestra tal como se describe anteriormente tras el almacenamiento de 24 h en una atmósfera normalizada se somete todavía adicionalmente a un almacenamiento a 90° C en el horno de convección durante 10 días. Tras el reacondicionamiento en una atmósfera normalizada (24 h) se mide la resistencia al pelado a 90° como se ha descrito anteriormente.

35 Resistencia al pelado a 90° tras almacenamiento en calor húmedo

La muestra tal como se describe anteriormente tras el almacenamiento de 24 h en una atmósfera normalizada se somete todavía adicionalmente a un almacenamiento a 70° C. y humedad del aire saturada (100% de humedad relativa) durante 10 días. Tras el reacondicionamiento en una atmósfera normalizada (24 h) se mide la resistencia al pelado a 90° como se ha descrito anteriormente.

45 Prueba de calor en aumento

La tira de muestra (ancho 25 mm) se compone de la capa de masa adhesiva, que se ha laminado sobre una lámina de poliéster (grosor de 50µm). Sobre una placa de acero fino (previamente limpiada con bencina) la tira de muestra se pegó en superposición de modo que esté pegada un área de 25 mm x 25 mm. A continuación un rodillo (de peso 5kg) se hizo rodar dos veces por encima de la tira de muestra (5 m/min). La tira de muestra se sometió a una carga vertical de 1kg (carga de cizallamiento) y esta disposición fue suspendida en una estufa de circulación forzada. Un programa de temperatura varía la temperatura de 30° C a 150° C en etapas de 10 Kelvin, aumentándose siempre después de 30 min la temperatura en cada caso en 10 Kelvin. El resultado de la prueba es la temperatura máxima en la que la disposición se mantiene todavía, la cinta adhesiva por lo tanto todavía no se ha cortado con cizalle.

55 Contenido de sólido

El contenido de sólido es la proporción no vaporizable de una solución de polímero. La solución se pesa en un recipiente, durante 60 min los componentes volátiles se vaporizan a 105° C en el horno de convección y se vuelven a pesar.

60 Sustratos:

Placa de acero fino: acero fino según la norma Afer 4001

Placa de laca 1: chapa de acero con estructura de laca de 3 capas: carga, capa de base y como laca transparente: laca transparente 2K Supermar de DuPont, condiciones de secado: 20min a 140° C.

Placa de laca 2: chapa de acero con estructura de laca de 3 capas: carga, capa de base y como laca transparente: laca transparente 2K EverGloss de BASF, condiciones de secado: 20min a 140° C.

Materiales:

5 Observación: "partes" se refiere siempre a partes en peso.

10 Polímero 1: copolímero que contiene disolvente polimerizado térmicamente de 50 partes de acrilato de n-butilo, 43,9 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 3,5 partes de ácido acrílico y 2,5 partes acrilato de hidroxietilo. Disolventes: bencina con límite de ebullición 60/95 y acetona en la relación de peso 85:15. Atmósfera de nitrógeno. Iniciador 0,64 partes de azoisobutironitrilo (AIBN) de la empresa DuPont. Contenido de sólido aproximadamente 55%. Peso molecular medio Mw (cromatografía por permeación de gel, poliestireno): estándar Mw= 660.000 g/mol, polidispersidad D (Mw/Mn) = 3,5.

15 Polímero 2: copolímero que contiene disolvente polimerizado por UV de 75 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 20 partes de acrilato de isobornilo y 5 partes de ácido acrílico. Disolventes: bencina con límite de ebullición 60/95, Iniciador UV: 0,35 partes de Irgacure 1800 de la empresa BASF, radiación UV con lámpara de presión media dopada para aproximadamente 40 min en atmósfera de nitrógeno. Contenido de sólido aproximadamente 55%. peso molecular medio Mw= 310.000 g/mol, polidispersidad D = 4,6

20 Polímero 3: Kraton D 1161-PT de la empresa Kraton Polymers. Se trata de un polímero de bloque de estireno-isopreno-estireno lineal (SIS) con una proporción de estireno de 15%.

25 Resina 1: Dertophene T 105 de la empresa DRT. Una resina fenólica de terpeno con temperatura de reblandecimiento (*ring and ball*, anillo y bola) de aproximadamente 105°C.

Resina 2: Novares TA 100 de la empresa Rütgers Novares GmbH - una resina hidrogenada aromática modificada por fenol, procedente del petróleo, Copolímero de hidrógenos C9/C10 insaturados, aromáticos con fenol.

30 Resina 3: Novares TN 100 de la empresa Rütgers Novares GmbH – una resina hidrogenada aromática, procedente del petróleo. Copolímero de hidrógenos C9/C10 insaturados, aromáticos.

AO1: Agente de protección contra el envejecimiento Irganox 1726 de la empresa BASF.

35 LM1: Mezcla de bencina con límite de ebullición 60/95 y acetona en la relación de peso 85:15

VI: solución reticulante, que se compone de 2,5 partes de Trazidin VN de la empresa Tramaco y 97,5 partes de acetona.

40 Soporte de espuma S1: espuma de poliolefina negra de la empresa Sekisui Alveo AG, grosor 650µm, densidad aparente 185 kg/m³. Antes del laminado el soporte de espuma se trata previamente para la mejora de la adherencia con radiación de corona.

Ejemplos:

45 **Ejemplo de la invención 1 (B1):**

10,7 partes de polímero 3, 21,2 partes de resina 2 y 0,32 partes de AO1 se disuelven en el disolvente LM1 para que se produzca un contenido de sólido de aproximadamente 55%. A la mezcla se añade una solución de 65,1 partes de polímero 1, 19,9 partes de resina 1 y 16,3 partes de LM1.

50 La mezcla total se mezcla profundamente en el disolver de laboratorio (Dispermat TU, empresa VMA-Getzmann, con disco de disolver) durante aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 5000 U/min, de modo que se origina una dispersión casi homogénea. Esta mezcla se procesa adicionalmente en el plazo de 12 horas. A esta mezcla se mezclan homogéneamente 4,58 partes de la solución reticulante V1, La masa adhesiva se extiende por medio de
55 cuchillas de acero sobre una lámina de poliéster siliconada (grosor 50µm), inicialmente a temperatura ambiente durante 10 minutos y después se seca en el horno de convección durante 5 min a 110°C. El grosor de trazo se selecciona de modo que tras el secado se origina una aplicación de aproximadamente 90 g/m². Esta capa adhesiva se compone entonces de 41 % en peso de poliácrlato, 12 % en peso de SBC y 47 % en peso de resinas adhesivas. Esta película adhesiva se lamina a temperatura ambiente en una cara del soporte de espuma S1 tratado
60 previamente con corona. El reverso del soporte de espuma se refuerza con una lámina de poliéster (grosor 50µm) adherente para la estabilización para los métodos de prueba. Lo peculiar para la medición de la prueba de calor en aumento la película adhesiva no se lamina sobre S1, sino sobre una lámina de poliéster (grosor 50µm) tratada previamente con corona. Por consiguiente, para esta prueba se tiene un soporte resistente a la temperatura, el valor se determina por lo tanto solo por la masa adhesiva y no por el material de soporte.

65

Ejemplo de la invención 2 (B2):

Como el ejemplo 1, no obstante, en lugar de polímero 1 se utiliza el polímero 2.

5 **Ejemplo 3 (B3, ejemplo comparativo):**

Adhesivo sensible a la presión de poliacrilato puro: 100 partes de polímero 1 se mezclan con 7 partes de V1 y tal como se ha descrito anteriormente se recubren, se secan y se laminan sobre soporte de espuma.

10 **Ejemplo 4 (B4, ejemplo comparativo):**

Adhesivo sensible a la presión de poliacrilato puro: 100 partes de polímero 2 se mezclan con 7 partes de V1 y tal como se ha descrito anteriormente se recubren, se secan y se laminan sobre soporte de espuma.

15 **Ejemplo 5 (B5, ejemplo comparativo):**

Adhesivo sensible a la presión de poliacrilato con resina fenólica de terpeno: 65,1 partes de polímero 1 se mezcla con 19,9 partes de resina 1 y 16,3 partes de LM1. Como solución reticulante se mezclan en profundidad 4,58 partes de V1 y tal como se ha descrito anteriormente se recubren, se secan y se laminan sobre soporte de espuma.

20 **Ejemplo 6 (B6, ejemplo comparativo):**

Adhesivo sensible a la presión de poliacrilato con resina fenólica de terpeno y resina hidrogenada aromática: 65,1 partes de polímero 1 se mezclan con 19,9 partes de resina 1, 21,2 partes de resina 2 y 16,3 partes de LM1. Como solución reticulante se mezclan en profundidad 4,58 partes de V1 y tal como se ha descrito anteriormente se recubren, se secan y se laminan sobre soporte de espuma.

Ejemplo 7 (B7, ejemplo compaativo):

30 Copolímero de bloque de estireno con resina pegante: 10,7 partes de polímero 3, 21,2 partes de resina 2 y 0,32 partes de AO1 se disuelven en el disolvente LM1 de modo que resulta un contenido de sólido de aproximadamente 55%. A continuación, como se ha descrito anteriormente se recubren, se secan y se laminan sobre soporte de espuma.

35 **Ejemplo 8 (B8, ejemplo comparativo):**

Mezcla de poliacrilato y copolímero de bloque de estireno, sin resina hidrogenada aromática. Como en el ejemplo 1 pero sin resina 2. Recubrimiento, secado y laminado como se ha descrito anteriormente.

40 **Ejemplo de referencia 9 (B9):**
[0057]

Como en el ejemplo 1, no obstante, en lugar de resina 2 se utiliza la resina 3.

Ejemplo de la invención 10 (B10):

45 Como en el ejemplo 1, no obstante, del polímero 3 se utiliza solo 3,6 partes. La capa adhesiva se compone entonces de 45 % en peso de poliacrilato, 4 % en peso de SBC y 51 % en peso de resinas adhesivas. Ejemplo de la invención 11 (B11):

50 Como en el ejemplo 1, no obstante, del polímero 3 se utiliza 21,4 partes. La capa adhesiva se compone entonces de 36 % en peso de poliacrilato, 22 % en peso de SBC y 42 % en peso de resinas adhesivas.

Tabla

	Sustrato	Resistencia al pelado a 90° al 23°C	Resistencia al pelado a 90° tras almacenamiento en calor	Resistencia al pelado a 90° tras almacenamiento en calor húmedo	Prueba de calor en aumento, sustrato: placa de acero fino
		N/cm	N/cm	N/cm	°C
B1*	laca 1	Ssp (> 35)	35 (RS)	Ssp (> 35)	120
B1*	laca 2	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	
B2*	laca 1	Ssp (> 35)	32 (RS)	Ssp (> 35)	110
B3+	laca 1	10	15 (KB)	18 (KB)	150
B4+	laca 1	8	11 (KB)	11 (KB)	150
B5+	laca 1	11	5	25 (KB)	150
B6+	laca 1	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	7r0

55

ES 2 723 823 T3

(continuación)

	Sustrato	Resistencia al pelado a 90º al 23°C	Resistencia al pelado a 90º tras almacenamiento en calor	Resistencia al pelado a 90º tras almacenamiento en calor húmedo	Prueba de calor en aumento, sustrato: placa de acero fino
		N/cm	N/cm	N/cm	°C
B7+	laca 1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
B8+	laca 1	8	6	9	150
B9x	laca 1	Ssp (> 35)	14	16 (KB)	150
B10*	laca 1	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	Ssp (> 35)	110
B11*	laca 1	Ssp (> 35)	28 (RS)	25 (RS)	120
<p>* Ejemplo de la invención + ejemplo comparativo x Ejemplo de referencia</p> <p>Ssp (> 35): La adhesión es tan alta que el soporte de espuma se hiende. Este no se hiende hasta por encima de aproximadamente 35 N/cm, es decir el valor de adhesión se sitúa por encima de 35 N/cm; n.m.: no medible, la masa adhesiva presenta pegajosidad; RS: rotura normal, pero ligeros residuos de masa adhesiva el sustrato; KB: rotura de cohesión, masa adhesiva se hiende en sí misma, a menudo se despega formado hebras</p>					

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente adhesivo sensible a la presión basado en soporte o sin soporte para la adhesión sobre superficies apolares con una masa adhesiva a base de poliacrilato y copolímero de bloque de compuesto aromático de vinilo, comprendiendo la masa adhesiva una mezcla de
- a) 20-60 % en peso al menos de un copolímero de poliacrilato
 - b) 0,05-3 % en peso de un reticulante, con respecto al copolímero de poliacrilato, y
 - c) 2-40 % en peso al menos de un copolímero de bloque lineal de compuestos aromáticos de vinilo
- 10 caracterizado por que la masa adhesiva comprende, además
- d) 20-60 % en peso al menos de una primera y segunda resina adhesiva, siendo la primera resina adhesiva una resina hidrogenada aromática modificada por fenol, y siendo la segunda resina adhesiva una resina fenólica de terpeno.
- 15 2. Agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 1, **caracterizado por que** en el caso del copolímero de bloque lineal de compuesto aromático se trata de un elastómero del grupo de los copolímeros de bloque de estireno, preferiblemente del grupo de los copolímeros de bloque de estireno-isopreno, de los copolímeros de bloque de estireno-butadieno y/o un producto hidrogenado de estos copolímeros de bloque.
- 20 3. Agente adhesivo según reivindicación 1, **caracterizado por que** la solución reticulante se selecciona de los grupos de las aziridinas polifuncionales, isocianatos, acrilatos, epóxidos, peróxidos orgánicos, quelatos metálicos o sales metálicas.
- 25 4. Agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 1, **caracterizado por que** la masa adhesiva se prepara en disolvente.
5. Agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 1, **caracterizado por que** la masa adhesiva se prepara mediante un procedimiento libre de disolvente.
- 30 6. Agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 1, **caracterizado por que** se trata de una cinta adhesiva o pieza estampada basada en soporte, equipada de manera adhesiva sensible a la presión por una cara o por las dos caras o de una cinta de transferencia sin soporte.
- 35 7. Agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 6, **caracterizado por que** se trata de una cinta adhesiva o pieza estampada equipada de manera adhesiva sensible a la presión por las dos caras con un soporte de espuma
- 40 8. Uso de un agente adhesivo sensible a la presión según reivindicación 6 para la adhesión sobre superficies lacadas.