

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 311 741**

⑤① Int. Cl.:
C09J 133/06 (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **03775330 .8**
⑨⑥ Fecha de presentación : **11.11.2003**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1570018**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

⑤④ Título: **Masa auto-adhesiva, a base de poli(met)acrilato.**

③⑩ Prioridad: **04.12.2002 DE 102 56 511**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2009

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

⑦③ Titular/es: **tesa AG.**
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

⑦② Inventor/es: **Husemann, Marc y**
Zöllner, Stephan

⑦④ Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 311 741 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).

ES 2 311 741 T3

DESCRIPCIÓN

Masa auto-adhesiva, a base de poli(met)acrilato.

5 La presente invención, se refiere a masas autoadhesivas (de contacto), a base de poli(met)acrilato, las cuales poseen un fuerza de adherencia uniforme, en unos amplios márgenes de de velocidad de retirada o de desprendimiento por arranque, así, como a su uso como cintas autoadhesivas.

10 Para las aplicaciones industriales, muy frecuentemente, se utilizan cintas autoadhesivas de acrilato. Esto es válido, especialmente, para los pegados, los cuales deben llevarse a cabo dentro de unos amplios márgenes de temperatura, o allí en donde es necesaria un resistencia a los disolventes, en donde, la masa autoadhesiva, deba ser transparente, y finalmente, la masa autoadhesiva, no deba tampoco alterarse bajo la acción del oxígeno o del ozono y, mediante ello, ser más estable.

15 Para estas aplicaciones, se han acreditado las masas autoadhesivas de acrilato. A raíz de la patente de la solicitud de patente japonesa 01 315 409 A, se conocen masas autoadhesivas, con buenas propiedades de auto-adherencia, de una forma particular, para el pegado sobre poliolefinas. Las masas autoadhesivas, se basan en una composición que contiene metacrilato, otros monómeros copolimerizables adicionales, acrilato de isobornilo, y monómeros polares.

20 El documento de solicitud de patente internacional WO 95/13 328, da a conocer masas autoadhesivas, a base de una mezcla, la cual contiene (2) monómeros polimerizables o un jarabe de polímero, el cual abarca (i) ésteres del ácido acrílico de alcoholes monohídricos, (ii) monómeros insaturados, etilénicos, no polares, y (iii) monómeros insaturados, etilénicos, polares, así como, (b) un componente de resina. Las masas autoadhesivas, sirven, especialmente, como masa adhesiva permanente, para aplicaciones, en donde es necesaria una resistencia a los disolventes.

30 Un inconveniente de estas masas autoadhesivas, reside en el hecho de que, los poliacrílatos, por regla general, son relativamente polares (por la gran cantidad de agrupaciones de ésteres), y por consiguiente, pueden formarse interacciones con el sustrato. Como resultado de ello, con el tiempo, aumenta la fuerza de adherencia o pegado y, la cinta autoadhesiva, sólo se puede volver a retirar de una forma muy difícil. Una propiedad adicionalmente negativa, reside en el hecho de la difícil capacidad de despegado o desprendimiento de las masas autoadhesivas de acrilato, especialmente, en el caso de altas velocidades de desarrollo. Mediante velocidades de desarrollo crecientes, aumenta, asimismo, la fuerza necesaria para el despegado de la cinta autoadhesiva de acrilato, del sustrato. Estas propiedades, no se desean, puesto que existen una gran cantidad de aplicaciones, en donde, después de un determinado tiempo del pegado, la cinta autoadhesiva, se vuelve a despegar, y este proceso, en la mayoría de las veces, se lleva a cabo manualmente. Adicionalmente, además, este proceso de despegado, debe desarrollarse de una forma muy rápida y eficiente, es decir, el usuario, desearía volver a retirar la cinta autoadhesiva, de una forma muy rápida, en el menor transcurso de tiempo posible y, para ello, dedicar un tiempo que sea lo más corto posible. Finalmente, sobre el sustrato pegado, no debería quedar ningún residuo, puesto que, éstos, deberían volverse a eliminar, de una forma costosa.

40 Las masas autoadhesivas hasta el momento presente, se habían investigado poco, en cuanto a lo referente a una velocidad de desprendimiento por arranque variable.

45 En la patente estadounidense US 4.339.485, se procedió a variar la velocidad de desprendimiento por arranque, para la investigación del material de liberación.

50 En la patente estadounidense US 5.925.456, se da a conocer un método, a título de ejemplo, para la medición de una masa autoadhesiva de acrilato, mediante una velocidad de desprendimiento por arranque constante.

55 En la patente estadounidense US 4.358.494, se procedió, en cambio, a desenrollar una cinta autoadhesiva de acrilato, con distintas velocidades de desarrollo. Aquí, se confirmó el hecho de que, la fuerza para el desenrollado de estas cintas, depende fuertemente de la velocidad de desprendimiento por arranque.

60 Con ello, existe una necesidad en cuanto al hecho de poder disponer de una masa autoadhesiva de acrilato, la cual, pueda retirarse del sustrato, de una forma exenta de residuos, y que posea una fuerza de adherencia o pegado inmediato, que sea homogénea, en unos grandes márgenes de velocidad de desprendimiento por arranque.

65 De una forma sorprendente, y de una forma que no se había visto por parte de las personas expertas en el arte de la técnica especializada, el problema, se soluciona mediante las masas autoadhesivas en concordancia con la presente invención, tal y como éstas se representan en la reivindicación principal y en las reivindicaciones dependientes.

Adicionalmente, además, la invención, se refiere a una masa auto-adhesiva a base de poliacrílato, la cual contiene un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 15 a un 40%, de unidades de acrilato de isobornilo, referido a la mezcla de monómeros. La masa auto-adhesiva fabricada a partir de éste, tiene, en unos márgenes de velocidad de desprendimiento por arranque comprendidos entre unos valores que van de 0,1 cm/minuto a 100 m/minuto, una fuera de adherencia (en el sentido de una fuera de adherencia inmediata; ángulo de desprendimiento por pelado 180°, véase el test A), en unos márgenes de tolerancia correspondientes a un valor de $\pm 15\%$, es decir que, una unión

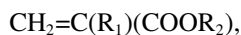
ES 2 311 741 T3

por pegado, susceptible de poder volverse a desprender, fabricada a base de esta masa auto-adhesiva, por ejemplo, sobre acero, con una aplicación de fuerza constante, continuamente, indistintamente de la velocidad de desprendimiento por arranque, puede volverse a desprender.

5 La masa auto-adhesiva, contiene un polímero a base de una mezcla de monómeros, de por lo menos los siguientes componentes:

a) de un 60 a un 85%, en peso, (referido a la mezcla de monómeros), de éster del ácido acrílico y/o éster del ácido metacrílico, con la siguiente fórmula

10



en donde, $\text{R}_1 = \text{H}$ ó CH_3 y, R_2 es un resto alquilo, lineal o ramificado, con 1 a 14 átomos de C,

15

b) de un 15 a un 40%, en peso, (referido a la mezcla de monómeros) de acrilato de isobornilo.

20

Los datos en porcentaje en peso, se refieren a esta mezcla de base. Pueden preverse otros componentes adicionales, a cuyo efecto, entonces, las partes en peso referidas al peso total, deben desviarse, de una forma correspondientemente en concordancia. La cantidad mínima de acrilato de isobornilo, tal y como puede verse en los ejemplos de esta invención, debería ascender, de una forma remarcable, a un porcentaje superior a un 5%, en peso, con objeto de poder conseguir una homogeneización de la fuerza de desarrollo sobre la velocidad. En cada caso individual, puede no obstante probarse experimentalmente un límite inferior razonablemente conveniente, según la situación o caso de aplicación.

25

La masa auto-adhesiva, contiene reticulantes térmicos.

30

En cuanto a lo referente al componente a), se prefieren, como monómeros a aplicar, monómeros acrílicos, los cuales abarcan a los ésteres del ácido acrílico y de ácido metacrílico, con grupos alquilos consistentes en 4 a 14 átomos de carbono, de una forma preferible, de 4 a 9 átomos de carbono. Son ejemplos específicos, sin no obstante querer limitarlos a esta lista, el acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, y sus isómeros ramificados, como por ejemplo, el acrilato de 2-etilo ó el acrilato de isooctilo. Otras clases de compuestos aplicables, los cuales pueden igualmente aplicarse, de una forma preferible, en pequeñas cantidades, y que pueden añadirse como a), son por ejemplo, los correspondientes metacrilatos.

35

En una forma preferida de presentación de las masas auto-adhesivas de la presente invención, puede añadirse, a la mezcla de monómeros, como componente c), un porcentaje de hasta un 30%, en peso, de monómeros olefínicos insaturados con grupos funcionales.

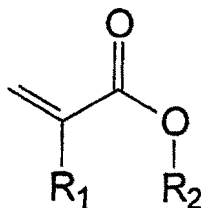
40

Para los monómeros del componente c), se aplica éster vinílico, éter vinílico, halogenuro de vinilo, halogenuro de vinilideno, compuestos de vinilo con ciclos y heterociclos aromáticos en la posición α . También aquí, y de una forma no exclusiva, pueden citarse algunos ejemplos: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, éter de etil-vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo. En una forma de presentación adicional muy preferida, para los monómeros del componente c), se aplican monómeros con los siguientes grupos funcionales: grupos hidroxí, carboxi, epoxi, amidoácido, isocianato o amino.

45

En una variante preferida adicional, para el componente c), se aplican monómeros acrílicos que corresponden a la siguiente fórmula general:

50



60

en donde, R_1 es H ó H_3 , y el resto $-\text{OR}_2$, representa o contiene el grupo funcional de la masa auto-adhesiva y, por ejemplo, en una forma preferida de interpretación, posee un efecto donante de H, el cual facilita una reticulación mediante radiación UV.

65

Los ejemplos especialmente preferidos para el componente c), son el acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, alquil-alcohol, anhídrido del ácido maléico, anhídrido del ácido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo y acrilamida, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de tert.-butilfenilo, metacrilato de tert.-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de

ES 2 311 741 T3

dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxietilo, N-tert.-butilacrilamida, metacrilato de N-metilol, metacrilato de N-(butoximetilo), N-metilol-acrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, ácido vinil-acético, acrilato de tetrahidrofurfurilo, ácido β -acriloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido protónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, si bien esta lista, no es limitativa o exclusiva.

En una forma adicionalmente preferida de presentación de la masa auto-adhesiva en concordancia con la presente invención, para el componente c), se aplican compuestos aromáticos de vinilo, a cuyo efecto, de una forma preferible, el núcleo aromático consiste en unidades de construcción C_4 a C_{18} , y que pueden también contener heteroátomos. Son ejemplos especialmente preferidos, el estireno, 4-vinilpiridina, N-vinilftalamida, metilestireno, 3,4-dimtilestireno, ácido 4-vinilbenzóico.

Para la polimerización, los monómeros, se eligen de tal forma que, los polímeros resultantes, puedan utilizarse como masas auto-adhesivas activables mediante calor, de una forma particular, de tal modo que, los polímeros resultantes, posean una propiedades auto-adhesivas correspondientemente en concordancia con el "Handbook of Pressure Sensitive adhesive Technology", -Manual de la tecnología de los adhesivos sensibles a la presión (auto-adhesivos)-, de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva Cork, 1989). Para esta aplicación, la temperatura de transición vítrea, estática, asciende, de una forma preferible, a un nivel que se encuentra por encima de los 30°C.

Para la obtención de una temperatura de transición vítrea $T_{G,A}$ de los polímeros, correspondiente a un valor de $T_{G,A} \geq 30^\circ\text{C}$, los monómeros correspondientes a los anteriormente relacionados, como muy preferibles, se seleccionan de tal forma, y las composiciones cuantitativas de la mezcla, se eligen de una forma preferible de tal forma, que éstos, proporcionen, según la ecuación de Fox (G1) (compárese con T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956), el valor apropiado de $T_{G,A}$, para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

Aquí, en esta fórmula, n, representa el número corriente sobre los monómeros empleados, w_n , la porción en masa del correspondiente monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$, la respetiva temperatura de transición vítrea del homopolímero, a partir de los respectivos monómeros, en K.

Para la fabricación de masas auto-adhesivas de poliacrilato, se realizan polimerizaciones convencionales por radicales, o polimerizaciones por radicales, controladas. Para las polimerizaciones que se desarrollan por radicales, se utilizan, de una forma preferible, sistemas de iniciadores, los cuales contienen adicionalmente otros iniciadores por radicales, adicionales, para la polimerización, de una forma especial, inhibidores azóicos o inhibidores peróxicos, formadores de radicales, térmicamente desintegrables. Principalmente, son apropiados, para esta función, todos los iniciadores usuales conocidos para los acrilatos. La producción de radicales centrados en C, se describe en Houben Weil, Methoden der Organische Chemie, -Métodos de la química orgánica-, volumen E, 19a, páginas 60-147. Estos métodos, de una forma preferible, se utilizan de una forma análoga.

Los ejemplos para las fuentes de radicales, son los peróxidos, hidroperóxidos, y compuestos azóicos, citándose aquí, como algunos ejemplos no limitativos para los iniciadores por radicales, típicos, el peroxodisulfato de sodio, peróxido de dibenzóilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexano, peróxido de di-tert.-butilo, butironitrilo del ácido diiso-azóico, peróxido de ciclohexilsulfinilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de tert.-butilo, benzopinacol. En una forma de presentación muy preferida, como iniciador de radicales, se utiliza el 1,1'-azo-bis (nitrilo del ácido ciclohexan-carboxílico) (Vazo 88[®], de la firma DuPont).

Los pesos moleculares medios M_n de las masas auto-adhesivas formadas mediante la polimerización controlada por radicales, se eligen de tal forma que, éstos, correspondan a un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 20.000 y 2.000.000 g/mol; de una forma especial, para las aplicaciones adicionales como masas auto-adhesivas de fusión, se fabrican masas auto-adhesivas con un peso molecular medio M_n , correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 100.000 a 500.000 g/ml. La determinación de los pesos moleculares medios, acontece mediante cromatografía de gran exclusión (cromatografía de permeación en gel, SEC ó GPC) ó espectrografía de masas de desorción/ionización por láser, asistida por matriz (MALDI-MS).

La polimerización, puede llevarse a cabo, substancialmente, en presencia de uno o más disolventes orgánicos, en presencia de agua, o en mezclas a base de disolventes orgánicos y agua. A dicho efecto, se pretende el mantener las cantidades de los disolventes utilizados, en un valor tan bajo como sea posible. Los disolventes orgánicos o mezclas de disolventes orgánicos apropiados, son los alcanos (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno), ésteres (éster etílico del ácido acético, ésteres propílico, butílico o hexílico del ácido acético), hidrocarburos halogenados (clorobenceno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, éster monometílico de etilenglicol), y éteres (dietiléter, dibutiléter), todos ellos puros, o mezclas de entre éstos. Las reacciones de polimerización, acuosas, pueden mezclarse con un co-disolvente miscible con agua o hidrofílico, con objeto de garantizar el hecho de que, la mezcla de reacción, se encuentre presente, durante la reacción del monómero, en forma de una

ES 2 311 741 T3

fase homogénea. Los co-disolventes que pueden utilizarse de una forma ventajosa para la presente invención, se seleccionan de entre el siguiente grupo, consistente en alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicol-éteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de éstos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcoholes, derivados de hidroxiéteres, aminoalcoholes, cetonas y por el estilo, así como derivados y mezclas de éstos.

El tiempo de polimerización, asciende, según la reacción de conversión y la temperatura, a un transcurso de tiempo situado entre 4 y 72 horas. Cuanto más alta pueda elegirse la temperatura de la reacción, es decir, cuanto más alta sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, más corta será la duración de la reacción que puede seleccionarse.

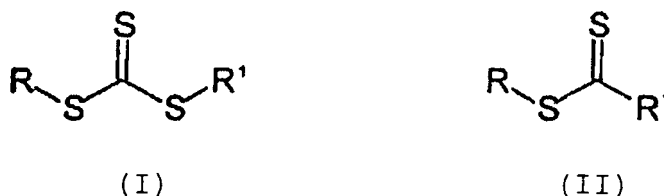
Para la iniciación de la polimerización, es esencial la producción de calor, para los iniciadores térmicamente desintegrables. La polimerización, puede iniciarse, para los iniciadores térmicamente desintegrables, mediante calentamiento, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van de 50 a 160°C, según el tipo de iniciador.

Adicionalmente, además, puede ser ventajoso el proceder a fabricar la masa auto-adhesiva de poliacrilato, mediante un procedimiento de polimerización aniónica. Aquí, en este caso, como medio de reacción, puede utilizarse un disolvente inerte, como por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, o también, hidrocarburos aromáticos.

En este caso, el polímero "vivo", se representa, de una forma general, mediante una estructura $P_L(A)-Me$, en donde, Me, es un metal del grupo I, como por ejemplo, litio, sodio, o potasio, y $P_L(A)$, es un bloque de polímero creciente a partir del monómero A. La masa molar del polímero a fabricar, se controla mediante el factor de relación de la concentración de iniciadores con respecto a la concentración de monómero. Como iniciadores de polímeros apropiados, cabe destacar, por ejemplo, el n-propil-litio, el n-butil-litio, el sec.-butil-litio, el 2-naftil-litio, el ciclohexil-litio ó el octil-litio, a cuyo efecto, esta relación, no pretende representar íntegramente a la totalidad. Adicionalmente, además, para la polimerización de acrilatos, se conocen iniciadores a base de complejos de samario (Macromoleculas, 1995, 28, 7886), y que son aplicables aquí, en este caso.

Adicionalmente, además, pueden utilizarse también iniciadores bifuncionales, como por ejemplo, 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-ditiobutano ó 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-ditioisobutano. Pueden también utilizarse co-iniciadores. Los co-iniciadores apropiados son, entre otros, los halogenuros de litio, óxidos de metales alcalinos o compuestos de alquil-aluminio. En una versión muy preferible, los ligandos y co-iniciadores, se eligen de tal forma que, los acrilomonómeros, como por ejemplo el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo, se pueden polimerizar directamente y no tienen que generarse en el polímero, mediante una reacción con el respectivo alcohol.

Para la fabricación de masas auto-adhesivas de poliacrilato con una estrecha distribución del peso molecular, son apropiadas, también, los procedimientos de polimerización por radicales. Para la polimerización, es entonces preferible el proceder a utilizar un reactivo de control de la fórmula:



en donde, R y R', se eligen de una forma independiente la una con respecto a la otra, o son iguales, y representan:

- restos alquilo C_1 a C_{18} , ramificados o no ramificados; restos alquenoilo C_3 a C_{18} , restos alquinilo C_3 a C_{18} ;

- restos alcoxi C_1 a C_{18} ;

- restos alquilo C_1 a C_{18} , sustituidos mediante por lo menos un grupo OH ó un átomo de halógeno, o un éter de sililo; restos de alquenoilo C_3 a C_{18} , restos de alquinilo C_3 a C_{18} ;

- restos hetero-alquilo C_2 a C_{18} , con por lo menos un átomo de O y/o un grupo NR*, en donde, R*, puede ser un resto cualquiera a voluntad (de una forma especial, un resto orgánico);

- restos alquilo C_1 a C_{18} , restos alquenoilo C_3 a C_{18} , restos alquinilo C_3 a C_{18} , sustituidos mediante por lo menos un grupo éster, un grupo amino, un grupo carbonato, un grupo ciano, y/o grupos epoxi y/o mediante azufre;

- restos cicloalquilo C_3 a C_{12} ;

- restos arilo C_6 a C_{18} , o restos bencilo;

- hidrógeno.

ES 2 311 741 T3

Los reactivos de control del tipo (I), consisten, de una forma preferible, en los siguientes compuestos adicionales limitativos:

5 Como átomos de halógeno, se prefieren, a dicho efecto, F, Cl, Br ó I, de una forma mayormente preferible, Cl y Br. Como restos alquilo, alqueno y alquilo, en los diversos sustituyentes, son apropiados, de una forma destacable, tanto las cadenas lineales, como las cadenas ramificadas.

10 Los ejemplos para los restos alquilo, los cuales contienen de 1 a 18 átomos de carbono, son el metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, tert.-octilo, nonilo, decilo, undecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

Los ejemplos para los restos alqueno con 3 a 18 átomos de carbono, son el propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, isododecenilo y olefílo.

15 Son ejemplos para alquino con 3 a 18 átomos de carbono, el propinilo, 2-butinilo, 2-butinilo, n-2-octinilo y n-2-octadecinilo.

Son ejemplos para restos alquilo sustituidos por hidroxilo, el hidroxipropilo, hidroxibutilo, ó hidroxietilo.

20 Son ejemplos para restos alquilo sustituidos por halógeno, el diclorobutilo, monobromobutilo ó triclorohexilo.

Un resto hetero-alquilo C_2-C_{18} apropiado, con por lo menos un átomo de O en la cadena de carbonos, es, por ejemplo, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$.

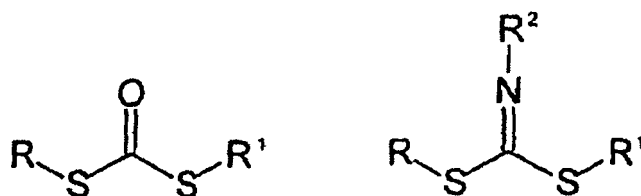
25 Como restos cicloalquilo C_3-C_{12} , son válidos el ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ó trimetil-ciclohexilo.

Como restos arilo C_3-C_{18} , restos alquino C_3-C_{18} , son válidos, por ejemplo, el fenilo, naftilo, bencilo, 4-tert-butilbencilo, u otros fenilos sustituidos adicionales, como por ejemplo, el etilo, tolueno, xileno, mesitileno, isopropilbenceno, diclorobenceno, o bromotolueno.

30 Las listas anteriores, arriba presentadas, son válidas únicamente como ejemplos para los respectivos grupos de compuestos, y no poseen ninguna pretensión en cuanto a la totalidad.

Adicionalmente, además, como reactivos de control, son también utilizables los compuestos de los siguientes tipos:

35



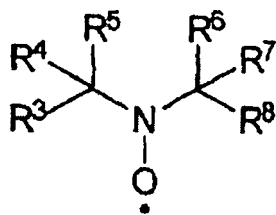
45 (III)

(IV)

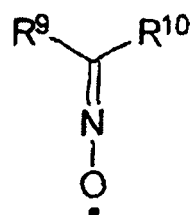
50 En donde, R^2 , de mismo modo, de una independiente de R y R^1 , pueden seleccionarse de entre el grupo anteriormente facilitado, arriba, para estos restos.

55 En los procesos del tipo RAFT convencionales, en la mayoría de los casos, se procede a polymerizar únicamente hasta un reducido grado de conversión (documento de patente internacional WO 98/01 478 A1), con objeto de conseguir distribuciones del peso molecular lo más estrechas posible. Mediante la reducida tasa de conversión, estos polímeros, no pueden utilizarse como masas auto-adhesivas y, especialmente como adhesivos de fusión, debido al hecho de que, la alta porción en monómeros residuales, influye de una forma negativa en las propiedades correspondientes a la técnica de los pegamentos, los monómeros residuales contaminan el reciclado de los disolventes en el proceso de concentración y las correspondientes cintas autoadhesivas, exhibirían un comportamiento de desgasificado muy alto. Con objeto de evitar esta desventaja consistente en una reducida tasa de conversión, la polymerización, se 60 inicia varias veces en un procedimiento especialmente preferido.

65 Como procedimientos controlados de polymerización por radicales adicionales, pueden realizarse polymerizaciones controladas mediante nitrógeno. Para la estabilización de los radicales, se aplica, según una forma de proceder favorable, se utiliza nitrógeno del tipo (Va) ó del tipo (Vb):



(Va)



(Vb)

en donde, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, de una forma independiente la una con respecto a la otra, significan los siguientes compuestos o átomos:

i) halogenuros, tales como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo,

ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos, con 1 a 20 átomos de carbono, los cuales pueden ser saturados, insaturados, o aromáticos,

iii) ésteres -COOR¹¹, alcóxidos -OR² y fosfonatos -PO(OR¹³)₂, en donde, R¹¹, R¹² ó R¹³, significan un resto del grupo ii).

Los compuestos de las fórmulas (Va) ó (Vb), pueden encontrarse unidos a las cadenas de polímeros, de cualquier forma (principalmente, en el sentido de que, por lo menos uno de los restos anteriormente citados, arriba, represente una cadena de este tipo), y con ello, puedan utilizarse para la construcción del copolímero de bloque, como macro-radicales o macro-reguladores.

De una forma mayormente preferida, se utilizan reguladores controlados para la polimerización de los compuestos del tipo:

- 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 3-carbamoil-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxilimino-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-tert.-butil-PROXYL, 3,4-di-tert.-butil-PROXYL.

- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxipirrolidiniloxilo (TEMPO), 4-benzoiloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxilo, 2,2,6-trimetil-6-etil-1-piperidiniloxilo

- Nitróxido de tert.-butil-1-fenil-2-metilpropilo

- Nitróxido de N-tert.-butil-1-(2-naftil)-2-metil-propilo

- Nitróxido de N-tert.-butil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo

- Nitróxido de N-tert.-butil-1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropilo

- Nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietil-fosfono-1-metiletilo

- Nitróxido de tert.-butilo

- Nitróxido de difenilo

- Nitróxido de tert.-butil-tert.-amilo.

La patente estadounidense US 4.581.429, da a conocer un procedimiento de polimerización por radicales, controlado, el cual, como iniciador, utiliza un compuesto de la fórmula R³R⁴N-O-Y, en donde, Y, es una especie radical libre, la cual puede polimerizar monómeros insaturados. Las reacciones, no obstante, presentan una reducida tasa de conversión. Es especialmente problemática, la polimerización de acrilatos, la cual transcurre con unos rendimientos productivos y masas molares muy reducidas. El documento de patente internacional WO 98/13 392 A1, describe compuestos de alcoxiamina, de cadena abierta, los cuales presentan un muestra de sustitución simétrica. La patente europea EP 735 052 A1, da a conocer un procedimiento para la fabricación de elastómeros termoplásticos, con estrechas distribuciones de la masa molecular. El documento de patente internacional WO 96/24 620 A1, describe un procedimiento de polimerización, en el cual se utilizan compuestos de radicales, especiales, como por ejemplo, nitróxidos con contenido en fósforo, los cuales se basan en imidazolidina. El documento de patente internacional WO 98/44 008, da a conocer nitroxilos especiales, los cuales se basan en morfolin, piperazinonas y piperazindionas. La patente alemana 199 49 359 A1, describe alcoxiaminas heterocíclicas, como reguladores, en polimerizaciones por radicales,

ES 2 311 741 T3

controladas. Los correspondientes desarrollos adicionales de las alcoxiaminas y, respectivamente, los nitróxidos libres correspondientes, mejoran la eficacia para la fabricación de poliacrilatos (Hawker, artículo sobre la asamblea general de la American Chemical Society, en el año 1997; Husmean, artículo sobre el IUPAC World-Polymer Meeting, Gold Coast).

5 Como procedimiento de polimerización controlado, adicional, se puede utilizar, de una forma ventajosa, para la síntesis de las masas autoadhesivas de poliacrilato, la polimerización del tipo Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)(polimerización por radicales, mediante transferencia de átomos), a cuyo efecto, como iniciador, de una forma preferible, se utilizan halogenuros secundarios o terciarios, monofuncionales o difuncionales y, para la abstracción
10 del halogenuro o de los halogenuros, se utilizan complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag, ó de Au (patentes europeas EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1, EP 850 957 A1). Las diversas posibilidades de la ATRP, se describen, adicionalmente, además, en los documentos de patente estadounidense US 5.945.491 A, US 5.854.364 A, US 5.789.487 A.

15 Como un desarrollo adicional, a las masas autoadhesivas de poliacrilato, se les pueden añadir y mezclar resinas. Como resinas que confieren pegajosidad, son susceptibles de poderse aplicar, sin excepción, todas las resinas de pegajosidad o adherencia conocidas y descritas en la literatura especializada. Como representativas, cítense las resinas de pinos, de indus y de colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas de terpeno y de terpenofenol, así como las resinas
20 de hidrocarburos en C₅, C₉, así como de otros hidrocarburos. Pueden aplicarse cualesquiera combinaciones de estas resinas, y de otras, con objeto de ajustar de la forma deseada las propiedades de las masas adhesivas resultantes. De una forma general, pueden utilizarse todas las resinas (solubles) compatibles con los correspondientes poliacrilatos, distinguiéndose, de una forma particular, todas las resinas de hidrocarburos, alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenadas, resinas de hidrocarburos
25 funcionales, así como las resinas naturales. Como representación del estado actual de la técnica, cabe remitirse, de una forma explícita, al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", -Manual sobre la tecnología de los adhesivos sensibles a la presión (auto-adhesivos)-, de Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

Adicionalmente, además, pueden añadirse, de una forma opcional, plastificantes (agentes ablandantes), cargas (por
30 ejemplo, fibras, negro de humo, óxido de zinc, óxido de titanio, creta, bolas o esferas de vidrio macizas o huecas, microsferas a base de otros materiales, ácido silícico, silicatos), formadores de gérmenes, agentes hinchantes, agentes formadores de mezclas o composiciones y/o agentes antienviejecimiento, por ejemplo, en forma de antioxidantes primarios o secundarios, o en forma de agentes protectores de la luz.

35 Los acrilatos fabricados de una forma preferible a base de uno de los procedimientos anteriormente descritos, por lo demás, se reticulan, a cuyo efecto, se utilizan reticulantes los cuales reaccionan bajo la acción de la temperatura.

Como reticulantes, son apropiados, por ejemplo, los quelatos de metales, los isocianatos multifuncionales o las aminas multifuncionales. Para el caso de una reticulación adicional a través de un mecanismo mediante radicales, se
40 pueden también utilizar acrilatos multifuncionales, de una forma ventajosa, como reticulantes.

Como reticulantes térmicos, son apropiados, por ejemplo, el acetilacetato de aluminio (III), el acetilacetato de titanio (IV), o el acetilacetato de hierro (III). Pueden no obstante también utilizarse, para la reticulación, por ejemplo, los correspondientes compuestos de circonio. Además de los acetilacetatos, son también asimismo apropiados los
45 correspondientes alcóxidos de metales, como por ejemplo, el n-butóxido de titanio (IV) o el isopropóxido de titanio (IV).

Adicionalmente, además, para la reticulación térmica, pueden también utilizarse isocianatos multifuncionales, a cuyo efecto, aquí en este caso, debe hacerse mención, de una forma particular, a los isocianatos de la firma Bayer con el
50 nombre comercial Desmodur®. Reticulantes adicionales que pueden mencionarse, son los epóxidos multifuncionales, aziridinas, oxazolidinas y carbodiimidas.

Antes de la reticulación, los poliacrilatos, de una forma ventajosa, se aplican sobre un material de soporte. El recubrimiento, acontece a partir de soluciones o de fundentes sobre al material de soporte. Para el recubrimiento a
55 base de los fundentes, el disolvente, de una forma preferible, se extrae en una extrusionadora de concentración, bajo la acción de una presión reducida, a cuyo efecto, pueden utilizarse, por ejemplo, extrusionadoras de husillo helicoidal individual o extrusionadoras de doble husillo helicoidal, las cuales, de una forma ventajosa, separan el disolvente mediante destilación, en diversas etapas de vacío, distintas o iguales, y que disponen de un precalentamiento de la alimentación. A continuación, el poliacrilato, se reticula sobre el soporte.

60 Como material de soporte para las masas auto-adhesivas, por ejemplo, para las cintas auto-adhesivas, se utilizan los materiales usuales y bien conocidos por parte de los expertos en el arte especializado de la técnica, como los folios (poliéster, PET, PE, PP, BOPP, PVC), fieltros o tejidos no tejidos, espumas, tejidos y folios de tejidos, así como papel antiadherente ("Glassine", HDPE, LDPE). Esta lista, debe considerarse como no limitativa.

65 En vistas a una reticulación opcional con luz UV, a la masas auto-adhesivas de poliacrilato, se les puede añadir fotoiniciadores absorbentes de los rayos UV. Los fotoiniciadores de utilidad, los cuales pueden utilizarse muy bien son, por ejemplo, el éster metílico de benzoína y el éster propílico de benzoína, acetofenonas sustituidas, como por

ES 2 311 741 T3

ejemplo, la 2,2-dietoxiacetofenona (comercialmente obtenible en el mercado como Irgacure 651[®], de procedencia de la firma Ciba Geigy[®]), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-fenil-etanona, dimetoxi-hidroxiacetofenona, cetoles sustituidos, como por ejemplo, 1-metoxi-2-hidroxiopropiofenona, sulfonilcloruros aromáticos, como por ejemplo, sulfocloruro de 2-naftilo, y oximas fotoactivas, como por ejemplo, 1-fenil-1,2-propanodion-2-(O-extoxicarbonil)oxima.

5 Los fotoiniciadores anteriormente mencionados, arriba, y otros adicionales, y otros del tipo Norrish I ó Norrish II, pueden contener los siguientes restos: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquifenona, fenilciclohexilcetona, antraquinona, trimetilbenzoil-fosfinóxido, metiltiofenilmofolincetona, aminocetona, azobenzoína, tio-xantona, hexarilbisimidazol, trizina, ó fluorenona, a cuyo efecto, cada uno de estos resto o residuos, puede encontrarse
10 sustituido con uno o varios átomos de halógenos y/o con uno o varios grupos alcoiloxi y/o uno o varios grupos amino o hidroxil. Una revisión representativa, es la que se proporciona por parte de Fouassier: "Photoinitiatoren, Photopolymerritationand Photocuring: Fundamentals and Applications", -Foto-iniciadores, fotopolimerización y fotocurado: Fundamentos y aplicaciones-, Hanser Verlag, München, 1996. Para completar, se puede hacer referencia al trabajo de Carroy *et al.*: "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", -Química y tecnología de las formulaciones UV y EB para recubrimientos, tintas y pinturas"-, Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, Londres.

Adicionalmente, además, es posible el proceder a reticular las masas auto-adhesivas de poliacrilato, con radiación de electrones. Los dispositivos de radiación típicos, los cuales pueden emplearse, son los sistemas catódicos lineales, los sistemas de exploración mediante "scanner", los sistemas catódicos por segmentos, siempre y cuando se trate de
20 un acelerador de radiación de electrones. Una amplia descripción del estado actual de la técnica y de los parámetros importantes del procedimiento, es la que se encuentra en el trabajo de Skelhorne, *Electron Beam Processing*, in *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, Vol 1, - Procesado con haz de electrones, en *Química y tecnología de la formulación UV y EB, para recubrimientos, tintas y pinturas*, volumen 1, 1991, SITA, Londres. Las amplitudes típicas de la aceleración, se encuentran en una gama correspondiente a unos márgenes situados 50 kV y 500 kV, de una forma preferible, dentro de unos márgenes situados entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de dispersión a aplicar, son las correspondientes a unos márgenes que se encuentran comprendidas dentro de unos valores que van de 5 a 150 kGy, de una forma particular, dentro de unos márgenes situados entre 20 y 100 kGy.

Finalmente, la invención, se refiere a la utilización de las masas auto-adhesivas anteriormente descritas, arriba y, respectivamente, a la utilización de las masas auto-adhesivas fabricadas de la forma que se ha descrito anteriormente,
30 arriba, para una cinta adhesiva de una cara o de dos caras, consistentes en por lo menos un soporte y una capa de una masa auto-adhesiva.

Una aplicación ventajosa, es la consistente en una cinta adhesiva, la cual posee una construcción del producto a base de varias capas, a cuyo efecto, por lo menos una de las capas, consiste en una masa auto-adhesiva en concordancia con
35 la presente invención y, de una forma preferible, presenta un espesor de por lo menos 5 μm , de una forma especialmente preferida, de 10 mm.

Como materiales de soporte para una cinta adhesiva de este tipo, se aplican, de una forma articularmente buena, los materiales de soporte ya anteriormente descritos, arriba.

La masa auto-adhesiva en concordancia con la presente invención, puede retirarse del sustrato, de una forma exenta de residuos y sin destruir éste, de tal forma que, especialmente, las cintas auto-adhesivas equipadas correspondientemente en concordancia, pueden adherirse sobre diversos sustratos, de una forma reversible.

45 De una forma especialmente preferible, éstas pueden adherirse sobre superficies sensibles, las cuales pueden dañarse suavemente, o que pueden deformarse suavemente, como por ejemplo, las lacas para automóviles.

Las aplicaciones para estas cintas auto-adhesivas, son muy diversas. En formas de presentación o interpretaciones especialmente preferidas, las masas auto-adhesivas en concordancia con la presente invención, se aplican en cintas auto-adhesivas, mediante las cuales, el material de soporte, asume una función estructural a corto plazo, es decir, el sustrato, se protege contra influencias exteriores, como por ejemplo, agua, ácidos, bases, calor, aceite, bencina, gasóleo, otras materias líquidas adicionales, colorantes, etc. Para esta aplicación, se utilizan, de una forma especialmente preferida, cintas auto-adhesivas de una sola cara.

55 En una forma de presentación adicionalmente preferida, las masas auto-adhesivas en concordancia con la presente invención, se aplican en cintas auto-adhesivas, las cuales sirven para un pegado o adhesión temporal de partes o piezas de unión. Aquí, en este caso, se adhieren, mediante pegado, materiales diversos tales como, por ejemplo, vidrio, papel, plástico, metales, fieltros o tejidos no tejidos, tejidos, textiles y madera. En una forma de presentación especialmente preferida, las partes o piezas de unión, se vuelven a separar, las unas con las otras, después de un determinado transcurso de tiempo. Para esta aplicación, se utilizan, de una forma especialmente preferible, cintas adhesivas de doble cara, las cuales, en una forma de presentación muy preferida, se encuentran formadas a base de 3 capas, a cuyo efecto, la masa auto-adhesiva en concordancia con la presente invención, representa por lo menos la cara superior o la cara inferior de la cinta auto-adhesiva, y representa la capa media de la capa de soporte.

65 Adicionalmente, además, las masas auto-adhesivas en concordancia con la presente invención, pueden también aplicarse para las cintas de transferencia (transfertapes). En el caso de este ejemplo de realización, la masa auto-adhesiva en concordancia con la presente invención, se aplica, a modo de recubrimiento, sobre un folio separador o un

ES 2 311 741 T3

papel separador, de tal forma que, el soporte, después de la aportación de la cinta de transferencia, se pueda separar del folio auto-adhesivo, y sólo se deje atrás la capa de masa auto-adhesiva, sobre el lugar de adhesión. La película de la cinta auto-adhesiva, pura, se aplica, por ejemplo, para el pegado o adhesión temporal de partes o piezas de unión. Aquí, en este caso, las piezas o partes de unión, se pueden también separar ligeramente, con gran rapidez, las unas con respecto a las otras. Asimismo, las cintas auto-adhesivas de una sola cara, en concordancia con la presente invención, pueden separarse fácilmente del sustrato, mediante una alta velocidad de retirada o de desprendimiento por arranque.

Ejemplos

10 *Procedimientos de ensayo*

A1-A3. *Fuerza de pegado*

15 El test de ensayo de desprendimiento por pelado (fuerza de pegado), se realizó según la norma PSTC-1. Sobre un folio de PET, de 25 μm de espesor, se deposita una capa auto-adhesiva de 50 g/m^2 .

20 Se procede a adherir una tira de 2 cm de anchura, de esta muestra, sobre una placa de acero, mediante aplicación por rodillo, tres veces, en doble paso, con la ayuda de un rodillo de 2 kg de peso. La placa se sujeta aprisionándola y, la tira auto-adhesiva, se somete a tracción, sobre su final libre, en una máquina de tracción, bajo un ángulo de desprendimiento por pelado de 180°, con una velocidad de 0,1 cm/minuto (test de ensayo 1), o de 1 m/minuto (test de ensayo 2), o de 100 m/minuto (test de ensayo 3).

B. *Comportamiento de fijación*

25 Sobre un folio de PET, de 25 μm de espesor, se deposita una capa auto-adhesiva de 50 g/m^2 .

30 Se procede a adherir una tira de 2 cm de anchura, de esta muestra, sobre una placa de acero, mediante aplicación por rodillo, tres veces, en doble paso, con la ayuda de un rodillo de 2 kg de peso. Después de una adherencia por pegado de un transcurso de tiempo de 96 horas, a la temperatura ambiente (23°C), presión normal, y a un 50% de humedad, se procede a sujetar la placa, aprisionándola y, la tira auto-adhesiva, se somete a tracción, sobre su final libre, en una máquina de tracción, bajo un ángulo de desprendimiento por pelado de 180°, con una velocidad de 1 m/minuto.

C. *Cromatografía de permeación en gel GPC*

35 La determinación del peso molecular medio M_n y la polidispersión PD, se realizó mediante la cromatografía de permeación en gel. Como eluyente, se utilizó THF con un 0,1%, en volumen, de ácido trifluoroacético. La medición, se realizó a una temperatura de 25°C. Como columna previa, se utilizó PSS-SDV, 5 μm , 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación, se utilizaron las columnas PSS-SDV, 5 μm , 10³ así como 10⁶ con respectivamente ID 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras, ascendía a un valor de 4 g/l y, el caudal de flujo, ascendía a un valor de 1,0 ml por minuto. La medición, se realizó según los patrones standard de la norma PMMA.

Elaboración de las muestras de ensayo

45 Ejemplo 1

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 272 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliacrilato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m^2 . Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

ES 2 311 741 T3

Ejemplo 2

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 312 g de acrilato de 2-etilhexilo, 80 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, bajo la acción de una agitación, durante un transcurso de tiempo de 45 minutos, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrlato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

Ejemplo 3

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 332 g de acrilato de 2-etilhexilo, 60 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, durante un transcurso de tiempo de 45 minutos, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrlato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

Ejemplo 4

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 252 g de acrilato de 2-etilhexilo, 140 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, durante un transcurso de tiempo de 45 minutos, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrlato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

ES 2 311 741 T3

Ejemplo de referencia R1

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 372 g de acrilato de 2-etilhexilo, 20 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, durante un transcurso de tiempo de 45 minutos, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrilato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

Ejemplo de referencia R2

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 4 g de ácido acrílico, 4 g de metacrilato de glicidilo, 196 g de acrilato de 2-etilhexilo, 196 g de acrilato de n-butilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, durante un transcurso de tiempo de 45 minutos, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de un transcurso de tiempo de 10 horas, se procedió a diluir con 150 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrilato, con un porcentaje del 0,3%, en peso, de cloruro de zinc y un 0,4%, en peso, de Desmodur[®] L75 (de la firma Bayer AG), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A, B y C.

Ejemplo de referencia R3

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 272 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de acrilato de estearilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 3 horas, se procedió a añadir 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un transcurso de tiempo de 6 horas, se procedió a diluir con 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliácrilato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

ES 2 311 741 T3

Ejemplo de referencia R4

Se procedió a llenar un reactor convencional de vidrio, de litros de capacidad, para la polimerización por radicales, con 8 g de ácido acrílico, 272 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de acrilato de laurilo y 266 g de acetona: bencina de márgenes de ebullición 60/95 (1:1). Después de proceder a conducir gas nitrógeno a través de la mezcla, bajo la acción de una agitación, el reactor se calentó a una temperatura de 58°C, y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64[®], de la firma DuPont), disueltos en 10 g de acetona. A continuación, se procedió a calentar el baño de calor exterior, a una temperatura de 75°C y, la reacción, se llevó a cabo, de una forma constante, a dicha temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se procedió a añadir, otra vez, 0,2 g de AIBN, disueltos en 10 g de acetona. Después de unos tiempo des reacción de 2 y de 3 horas, se procedió a añadir, respectivamente, 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 7 horas, se procedió a añadir 0,8 g de peroxi-dicarbonato de bis-(4-tert.-butilciclohexanilo) (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos en 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. Después de un tiempo de reacción de 9 horas, se procedió a añadir 100 g de bencina de márgenes de ebullición 60/95. La reacción, se interrumpió después de un transcurso de tiempo de 24 horas, y se enfrió a la temperatura ambiente. A continuación, se procedió a mezclar el poliacrilato, con un porcentaje del 0,6%, en peso, de acetilacetato de aluminio (III) (disolución en acetona al 3%), se procedió a diluir a un contenido de materia sólida del 30%, con bencina de márgenes de ebullición 60/95 y, a continuación, como una solución, se aplicó, a modo de recubrimiento, sobre un folio de PET. Después del secado, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura de 120°C, ascendía, la aplicación de la masa, a un valor de 50 g/m². Con objeto de analizar las propiedades técnicas de adherencia de pegado, se procedió a realizar los procedimientos de test de ensayo A y B.

Resultados

A continuación, se procedió a comprobar las propiedades técnicas de adherencia por pegado de los polímeros fabricados. A los ejemplos de referencia R1 a R4, se les hace también referencia, con objeto de investigar, en este caso, la influencia de acrilato de isobornilo, y someter a test de ensayo, comonomeros alternativos.

Los ejemplos 1 a 4 son, por el contrario, composiciones de comonomeros en concordancia con la presente invención. En la tabla 1, se encuentran recopilados los datos técnicos de adherencia de pegado de todos los ejemplos, de una forma particular, considerando la velocidad de desprendimiento por arranque.

TABLA 1

35

Ejemplo	FA sobre acero, inme- diata ^a [N/cm] Test de ensayo A1	FA sobre acero, inme- diata ^b , [N/cm] Test de ensayo A2	FA sobre acero, inme- diata ^c , [N/cm] Test de ensayo A3
1	4,8	5,0	5,0
2	3,6	3,9	3,7
3	3,2	3,5	3,1
4	5,2	5,6	5,2
R1	2,4	3,0	3,5
R2	2,1	2,5	3,1
R3	0,8	2,0	7.5
R4	0,9	2,5	8,2

65

ES 2 311 741 T3

FA^a = fuerza de adherencia de pegado, a una temperatura de 23°C, y un 50% de humedad del aire; velocidad de desprendimiento por arranque, 0,1 cm/minuto.

5 FA^b = fuerza de adherencia de pegado, a una temperatura de 23°C, y un 50% de humedad del aire; velocidad de desprendimiento por arranque, 1 m/minuto.

FA^c = fuerza de adherencia de pegado, a una temperatura de 23°C, y un 50% de humedad del aire; velocidad de desprendimiento por arranque, 100 m/minuto.

10 Los datos recopilados en la tabla 1, aclaran el hecho de que, las masas auto-adhesivas de polímeros en concordancia con la presente invención (ejemplos 1 a 4), en unos márgenes de velocidades de desprendimiento por arranque situadas dentro de unos márgenes que van de 0,1 cm/minuto a 100 m/minuto, presentan una fuerza de adherencia por pegado, sobre acero, que es casi constante.

15 Aquí, en este caso, se muestra que, de una forma particular, mediante la adición de acrilato de isobornilo como acrilato, se pueden obtener unas fuerzas de adherencia por pegado, que son casi constantes. Los ejemplos 1 a 4, prueban adicionalmente, además, el hecho de que, la fuerza de adherencia por pegado, varía únicamente dentro de unos márgenes tan pequeños como los correspondientes a unos porcentajes de $\pm 15\%$.

20 A efectos comparativos, se procedió analizar los ejemplos de referencia R1 a R4, de una forma análoga. En el ejemplo R1, se procedió a aplicar acrilato de isobornilo, como comonomero, mediante una porción de únicamente un porcentaje del 5%. Mediante esta reducción de la porción aplicada, se redujo la constancia en la fuerza de adherencia por pegado, de una forma dependiente de la velocidad de desprendimiento por arranque y, en este caso, no pudo conservarse ya la constancia de unos porcentajes correspondientes a unos valores de $\pm 15\%$. Con el ejemplo de referencia R2, se procedió a analizar un poliacrilato, el cual presenta un mecanismo de reticulación diferente. La reticulación del acrilato de glicidilmetilo, no conduce, no obstante, a una mejora. Más bien, aquí, en este caso, las fuerzas de adherencia pegado, se dispersan, en dependencia de la velocidad de desprendimiento por arranque, dentro de unos márgenes que van de 2,1 a 3,1 N/cm.

30 En el ejemplo de referencia R3, como comonomero, se procedió aplicar acrilato de estearilo. Mediante la del acrilato de isobornilo, se mostró que, con una velocidad creciente de desprendimiento por arranque, la fuerza de adherencia por pegado, sobre el acero, aumentaba drásticamente. A una velocidad de desprendimiento por arranque, de 100 m/minuto, el valor de partida, de 7,5 N/cm, era superior, en un valor de casi nueve veces, al de 0,8 N/cm. Una imagen semejante, es la que ofrece el ejemplo de referencia R4. También, la sustitución con acrilato de laurilo, condujo, otra vez, a un empeoramiento.

35 Para la utilización como cinta auto-adhesiva, con una adherencia por pegado temporal, el procedimiento de fijación, es de mucha importancia, puesto que, mediante un inmenso aumento de las fuerzas de adherencia por pegado, el comportamiento y características de tracción en sí mismas, se deterioran, también, mediante la aplicación de reducidas velocidades de desprendimiento por arranque. A dicho efecto, en la tabla 2 que se facilita a continuación, se procedió a analizar el comportamiento de fijación de todos los ejemplos.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 311 741 T3

TABLA 2

Ejemplo	FA sobre acero, inmediata ^a N/cm] Test de ensayo A2	FA sobre acero, después de 96 h ^b , [N/cm] Test de ensayo b
1	5,0	5,1
2	3,9	4,2
3	3,5	3,9
4	5,6	5,6
R1	3,0	3,9
R2	2,5	3,4
R3	2,0	2,3
R4	2,5	2,5

FA^a = fuerza de adherencia de pegado, a una temperatura de 23°C, y un 50% de humedad del aire, medida inmediatamente después de la adhesión por pegado; velocidad de desprendimiento por arranque, 1 m/minuto.

FA^b = fuerza de adherencia de pegado, a una temperatura de 23°C, y un 50% de humedad del aire, medida 96 horas después de la adhesión por pegado; velocidad de desprendimiento por arranque, 1 m/minuto.

Las fuerzas de adherencia por pegado medidas, muestran que, los valores del comportamiento de fijación de las masas auto-adhesivas en concordancia con la presente invención, son muy reducidos. El ejemplo fronterizo 3, muestra, con un aumento que va desde un valor de 3,5 N/cm, hasta un valor de 3,9 N/cm, el mayor crecimiento. Asimismo, los ejemplos de referencia R3 y R4, muestran unos valores de comportamiento de fijación muy reducidos o demasiado pequeños. Únicamente los ejemplos de referencia R1 y R2, se fijan de una forma más remarcable.

ES 2 311 741 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Masa auto-adhesiva, que contiene un polímero a base de una mezcla de monómeros, de por lo menos los siguientes componentes:

a) de un 60 a un 85%, en peso, (referido a la mezcla de monómeros), de éster del ácido acrílico y/o éster del ácido metacrílico, con la siguiente fórmula



en donde, $\text{R}_1 = \text{H}$ ó CH_3 y, R_2 es un resto alquilo, lineal o ramificado, con 1 a 14 átomos de C,

15 b) de un 15 a un 40%, en peso, (referido a la mezcla de monómeros) de acrilato de isobornilo,

caracterizado por el hecho de que, la masa auto-adhesiva, contiene reticulantes térmicos.

20 2. Masa auto-adhesiva, según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que, como reticulantes térmicos, se utilizan quelatos de metales, isocianatos multifuncionales ó aminas multifuncionales.

3. Masa auto-adhesiva, según la reivindicación 2, **caracterizada** por el hecho de que, como reticulante térmico, se utiliza acetilacetato de aluminio (III), acetilacetato de titanio (IV), ó acetilacetato de hierro (III).

25 4. Masa auto-adhesiva, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que, como otro componente adicional, se utiliza la mezcla de monómeros c) hasta un 30%, en peso, de monómeros insaturados olefínicos, con grupos funcionales.

30 5. Masa auto-adhesiva, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que, para los monómeros de componente A), se utilizan ésteres del ácido acrílico y ésteres del ácido metacrílico, con grupos alquilo que consisten en 4 a 14 átomos de carbono.

6. Masa auto-adhesiva, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que se añaden y mezclan resinas pegajosas adherentes.

35 7. Masa auto-adhesiva, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por el hecho de que, a la masa auto-adhesiva, se le añaden plastificantes, cargas, formadores de gérmenes, agentes hinchantes, agentes formadores de mezclas o composiciones y/o agentes antienviejimiento.

40 8. Uso de la masa auto-adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para una cinta adhesiva o cinta de transferencia, de una cara o de doble cara, consistente por lo menos en un soporte y una capa de la masa auto-adhesiva.

45 9. Uso, según la reivindicación 8, **caracterizado** por el hecho de que, el espesor de la masa auto-adhesiva, asciende a un valor de por lo menos $5 \mu\text{m}$.

10. Uso, según la reivindicación 8 ó la reivindicación 9, **caracterizado** por el hecho de que, para el soporte, como materiales de soporte, se utilizan folios, fieltros o tejidos no tejidos, espumas, tejidos y folios de tejidos, o papel separador o antiadherente.

50 11. Uso, según la reivindicación 8 a 10, **caracterizado** por el hecho de que, la cinta auto-adhesiva, se utiliza para la el pegado de lacas de automóvil.

55

60

65