



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 340 736**

(51) Int. Cl.:
C09J 153/02 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07802488 .2**
(96) Fecha de presentación : **03.08.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2052047**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2009**

(54) Título: **Materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque hidrogenados y lámina protectora para superficies lisas y rugosas fabricada a partir de esta última.**

(30) Prioridad: **10.08.2006 DE 10 2006 037 627**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2010

(73) Titular/es: **tesa SE**
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

(72) Inventor/es: **Böhm, Nicolai;**
Janning, Michael;
Hagemann, Andreas y
Boccuto, Domenico

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 340 736 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

Materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque hidrogenados y lámina protectora para superficies lisas y rugosas fabricada a partir de esta última.

El objetivo de la invención hace referencia a una composición o materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque hidrogenados, así como al empleo de la misma en láminas protectoras, que consiguen una adherencia segura a superficies lisas y rugosas y que se pueden despegar de éstas fácilmente y sin dejar residuos mediante una radiación UV.

Las reivindicaciones cada día más exigentes en la configuración de objetos de múltiples aplicaciones presentan superficies nuevas, sensibles, y el consumidor actual espera un producto que no haya sufrido ninguna alteración.

Las superficies sensibles de muchos productos de consumo deben protegerse con láminas protectoras de la superficie que consigan proteger estas superficies de forma eficaz de ligeras acciones mecánicas y ayuden a impedir arañazos así como los efectos mate de algunos productos. Las láminas protectoras de la superficie constan en general de una lámina soporte que desarrolla la propia acción protectora, y una composición o materia autoadhesiva que por un lado fija la lámina desde el principio al objeto que se tiene que proteger, y por otro lado debe garantizar una despegabilidad fácil y sin residuo alguno.

Las condiciones, en que se encuentran tanto la superficie protegida como la lámina protectora pueden ser muy distintas. En la práctica estas pueden oscilar entre un periodo de adherencia de pocas horas en unas condiciones ambientales normales, por ejemplo durante el montaje, hasta tiempos de adherencia de meses en condiciones duras, como radiación UV y humedad alta.

La fuerza de adherencia necesaria de la lámina protectora depende del material del sustrato y de las propiedades de su superficie. Esta puede ser brillante o mate o tener distintas estructuras. Ningún producto protector de superficies abarca todas las exigencias. Por ello existen tantos productos en el mercado para láminas de protección superficial.

Predominan las láminas protectoras con un soporte a base de poliolefinas y materia autoadhesiva a base de polímeros de éster acrílico, que se aplican tanto como solución o como dispersión acuosa. Los polímeros a base de éster de ácido acrílico se pueden adherir de forma diferente y funcionan debidamente para muchos fines de aplicación. En general, los polímeros de éster de ácido acrílico más bien polares tienden a incrustarse en el soporte de adherencia es decir a aumentar la fuerza de adherencia al sustrato con el tiempo, con respecto al nivel de partida.

Asimismo se encuentran muy extendidas las láminas a base de poliolefinas negras/blancas. Por fuera son blancas y por dentro negras y se combinan mayoritariamente con materia autoadhesiva de caucho. Esta lámina impermeable a la luz debe proteger la materia autoadhesiva de caucho natural sensible a la luz de la desintegración producida por la luz, lo que conduciría a residuos de materia adhesiva intolerables.

Este tipo de lámina protectora se emplea especialmente cuando los polímeros de éster de ácido acrílico no son adecuados, es decir, su naturaleza polar conduce a una fuerte interacción con el soporte de adherencia, lo que frecuentemente ocurre con los perfiles de ventanas que son de PVC.

En general, la materia autoadhesiva a base de caucho natural es la materia autoadhesiva más adecuada para proteger la superficie, puesto que son materias apolares y tienden a incrustarse menos que los polímeros de éster de ácido acrílico. Su inconveniente principal es la inestabilidad a la luz que se puede comparar solamente con una lámina permeable a la luz, que es por ello menos atractiva. Por motivos prácticos o bien ópticos una lámina protectora transparente es más deseada porque se puede ver mejor toda la superficie que se va a recubrir.

Por eso en muchos casos sería preferible una lámina que combinara un soporte transparente con una materia autoadhesiva de caucho natural apolar.

Una solución puede ser la utilización de cauchos sintéticos que se obtienen de forma distinta al caucho natural, incluso en parte en forma hidrogenada, es decir en una forma estable a la luz.

Sin embargo, el caucho natural no es directamente intercambiable por un caucho sintético. Las masas de caucho sintético se deben formular de otra manera.

En la WO 03/018702 se ha realizado un ensayo en esta dirección, donde preferiblemente se emplean los copolímeros de bloque de estireno, que también pueden ser hidrogenados, junto con resinas adhesivas y plastificantes poliméricos a base de poliisobutileno, el cual debe tener una temperatura de reblandecimiento inferior a 25°C, es decir es líquido a temperatura ambiente. Ciertamente la lámina protectora funciona como realmente se ha alabado sobre algunas superficies pintadas. Sin embargo sobre muchos soportes de adherencia, en particular tras un fuerte cambio de temperatura, se observan residuos de materia adhesiva, que indican claramente una cohesión demasiado baja de la materia.

ES 2 340 736 T3

La WO 03/018701 A1 informa sobre una lámina protectora autoadhesiva para aplicaciones de protección a superficies, que presenta una o varias capas, en particular una capa soporte poliolefínica y una capa autoadhesiva. La materia autoadhesiva está compuesta de lo siguiente:

- 5 - 30 hasta 70% de uno o varios elastómeros a base de copolímeros de bloque, que contiene bloques poliméricos formados por aromáticos vinílicos (bloques A), preferiblemente estireno, y otros formados por la polimerización de 1,3-dienos (bloques B), preferiblemente butadieno e isopreno o bien sus productos de hidrogenación, así como
- 10 - 30 hasta 70% de resinas adhesivas, donde al menos la mitad de las resinas adhesivas son resinas líquidas con un punto de reblandecimiento inferior a 25°C, medido con el método Ring y Ball.

En la EP 1 388 582 A1 se ha descrito una lámina protectora autoadhesiva, cuya materia autoadhesiva se basa en un poliisobutileno y/o en un copolímero de bloque de estireno. Faltan datos más exactos respecto al tipo de poliisobutileno o respecto a su peso molecular así como respecto a las condiciones de mezcla. Lo que sugiere que todas las condiciones de mezcla imaginables o bien todos los poliisobutilenos forman una composición autoadhesiva adecuada para una lámina protectora de superficies. Se pueden hallar condiciones de mezcla que peguen muy fuerte o muy flojo. Con los poliisobutilenos líquidos a temperatura ambiente puede disminuir la cohesión tal como se ha indicado antes. Si el porcentaje de copolímero de bloque de estireno es demasiado grande, se observarán unos moldes irreversibles de pliegues, burbujas o de cantos en la lámina sobre soportes de adherencia sensibles como las lacas o pinturas.

El cometido de la presente invención es disponer de una materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque hidrogenados y de una lámina protectora fabricada a partir de la misma, que no presente los inconvenientes de la técnica actual, o bien no en la medida en que se ha comentado. En particular la materia o composición autoadhesiva propuesta a base de copolímeros de bloque hidrogenados debe tener una estabilidad a la luz tal que se pueda utilizar en particular sobre láminas soporte transparentes, de manera que se pueda preparar una lámina protectora para sustratos lisos que conste de una lámina soporte transparente y de la materia autoadhesiva conforme a la invención, la cual no presente el riesgo de una descomposición prematura de materia adhesiva debida a la luz y al mismo tiempo tenga las ventajas de una materia autoadhesiva, tipo caucho, apolar.

Este cometido se resuelve mediante una materia o composición autoadhesiva como la que se menciona en la reivindicación principal. El objetivo de las subreivindicaciones son las configuraciones preferidas de materia autoadhesiva así como la lámina protectora fabricada utilizando esta misma.

Conforme a ello, la invención se refiere a una materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque hidrogenados o bien a una mezcla de los mismos, que contiene bloques poliméricos formados por aromáticos vinílicos (bloques A), preferiblemente estireno, y aquellos formados por la polimerización de 1,3-dienos (bloques B), preferiblemente butadieno e isopreno o bien sus productos de hidrogenación. La materia autoadhesiva se mezcla con 25 hasta 100 partes en peso de poliisobutileno con un peso molecular medio $M_w > 200\,000$ g/mol, 3 hasta 40 phr (per hundred rubber=respecto a los copolímeros de bloque) de resina adhesiva así como con 0,1 hasta 5 phr de un medio fotoprotector respecto a 100 partes en peso de copolímeros de bloque.

Como elastómeros se van a utilizar aquellos a base de copolímeros de bloque, que contienen bloques poliméricos formados por carburos aromáticos vinílicos (bloques A), preferiblemente el estireno, y aquellos formados por la polimerización de 1,3-dienos (bloques B), preferiblemente el butadieno y el isopreno, y más preferiblemente sus derivados hidrogenados. Son útiles tanto los bloques de homopolímeros como de copolímeros. Los copolímeros de bloque resultantes pueden contener bloques B idénticos o distintos. Los copolímeros de bloque pueden presentar una estructura lineal A-B-A, pero también se utilizan copolímeros de bloque de configuración radial así como múltiples copolímeros de bloque lineales y en forma de estrella. Pueden presentarse también otros componentes como los copolímeros de dos bloques A-B. También se pueden emplear copolímeros de bloque de carburos aromáticos vinílicos e isobutileno. El conjunto de los mencionados polímeros se puede aprovechar de forma individual o bien en una mezcla.

En lugar de bloques de poliestireno se pueden emplear también bloques poliméricos a base de otros homo- y copolímeros que contengan carburos aromáticos (preferiblemente carburos aromáticos C_8 hasta C_{12}) con temperaturas de transición vítrea inferiores a 75°C, como por ejemplo, los bloques de carburos aromáticos que contienen alfa-metil estireno.

En lugar de copolímeros de bloque de estireno-butadieno y copolímeros de bloque de estireno-isopreno, copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno y copolímeros de bloque de estireno-etileno/propileno hidrogenados, se pueden emplear asimismo copolímeros de bloque que aprovechen otros bloques elastoméricos que contengan poli-dieno, como por ejemplo, copolímeros de varios 1,3-dienos diferentes. De acuerdo con la invención son útiles otros copolímeros de bloque funcionalizados, como por ejemplo, los copolímeros de bloque de estireno modificados por silano o modificados por anhídrido de ácido maleico.

De acuerdo con una versión sorprendente de la invención los elastómeros principalmente se hidrogenan en un bloque medio.

ES 2 340 736 T3

Los poliisobutilenos son homopolímeros del isobuteno y por naturaleza relativamente poco sensibles frente a la influencia de la luz, puesto que no contienen enlaces insaturados. Los poliisobutilenos se obtienen en el comercio en diversos pesos moleculares. Lo más típico son los poliisobutilenos con masas molares de peso medio a partir de $M_w = 30\,000$ g/mol hasta más de $4\,000\,000$ g/mol. Por debajo de una masa molar de peso medio de aproximadamente $M_w = 200\,000$ g/mol los poliisobutilenos son líquidos a temperatura ambiente, pero por encima de esa cantidad son tipo caucho. En un último caso se pueden presentar en forma granulada que se puede manipular muy bien.

Solamente los poliisobutilenos con una masa molar de peso medio superior a $M_w = 200\,000$ g/mol se han considerado apropiados como aditivo a los copolímeros de bloque hidrogenados en un sentido conforme a la invención, puesto que solamente entonces la cohesión es suficiente incluso en unas condiciones exigentes.

La cantidad a utilizar de poliisobutileno con un peso molecular medio de $M_w = 200\,000$ g/mol es de 25 hasta 100 partes en peso de poliisobutileno con respecto a 100 partes en peso de copolímero de bloque.

Puesto que los mencionados copolímeros de bloque incluso mezclados con los poliisobutilenos de origen natural son solamente ligeramente adherentes, para la adherencia satisfactoria de soportes de adherencia rugosos y/o soportes de adherencia con tensión superficial baja (como el polipropileno) se añaden resinas adhesivas.

Como agentes adherentes para la materia autoadhesiva conforme a la invención son muy adecuadas las resinas adhesivas, en particular las resinas adhesivas hidrogenadas.

Son especialmente adecuadas entre otras,

- los polimerizados hidrogenados del dicitopentadieno (por ejemplo, Escorez serie 5300; Exxon Chemicals)
- los polimerizados hidrogenados de carburos aromáticos C_8 y C_9 (por ejemplo, series Regalite y Regalrez; Hercules Inc./Arkon P Serie; Arakawa), pudiéndose formar éstos por hidrogenación de los polimerizados de corrientes de carburos aromáticos puros o bien por hidrogenación de polimerizados a base de mezclas de distintos carburos aromáticos
- los polimerizados parcialmente hidrogenados de carburos aromáticos C_8 y C_9 (por ejemplo, series Regalite y Regalrez; Hercules Inc./Arkon M; Arakawa)
- las resinas hidrogenadas de politerpeno (por ejemplo Clearon M; Yasuhara)
- los polimerizados hidrogenados C_5/C_9 (por ejemplo, ECR-373; Exxon Chemicals)
- los derivados de dicitopentadieno hidrogenados de forma selectiva modificados con sustancias aromáticas (por ejemplo Escorez serie 5600; Exxon Chemicals) y/o
- las resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas de colofonia (por ejemplo, Foral, Foralyn; Hercules//Hydrogral; DRT)

Para el empleo de materia autoadhesiva conforme a la invención en una lámina protectora sin carga UV se pueden utilizar también resinas adhesivas no hidrogenadas solas o como componentes de una mezcla de resinas hidrogenadas. Como lámina protectora de superficies, que está expuesta a una carga UV, se pueden emplear principalmente las resinas de hidrocarburos hidrogenadas.

Para mejorar la estabilidad a la luz se añadirá a la materia autoadhesiva un medio fotoprotector o bien otros estabilizadores, en principio debido a la sensibilidad de las resinas, incluso cuando éstas están hidrogenadas. Estos se cuidan de interrumpir los procesos de disgregación inducidos por el calor o por la radiación, en particular por la acción del oxígeno del aire, que pueden afectar tanto a los elastómeros como a las resinas adhesivas.

Este tipo de medios fotoprotectores se ha descrito en Gaechter y Müller, Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Múnich 1979, en Kirk-Othmer (3)23, 615 hasta 627, en la Encycl. Polym. Sci. Technol. 14, 125 hasta 148 y en Ullmann (4) 8,21;15, 529, 676. En particular los medios fotoprotectores HALS son adecuados para la materia autoadhesiva conforme a la invención. La cantidad de medio fotoprotector respecto a los elastómeros es de 0,1 hasta 5 phr.

La fotoestabilidad se puede incrementar todavía más mediante el empleo de antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010 o tris-nonilfenil-fosfito), pero eso no es obligatoriamente necesario.

Los copolímeros de bloque hidrogenados y el poliisobutileno se pueden disolver de forma homogénea en los disolventes apropiados como, por ejemplo, el tolueno o las mezclas de tolueno/bencina en todas las condiciones de mezcla conforme a la invención. Estas soluciones se pueden extender sobre materiales soporte en cualquier grosor y liberarse por la acción del vapor calentado y en movimiento del disolvente.

ES 2 340 736 T3

Los componentes de la materia autoadhesiva conforme a la invención se pueden mezclar sin disolvente en un mezclador o en forma fundida en los agregados adecuados como, por ejemplo, una extrusora o mezcladora. También se pueden moldear sin disolvente para dar lugar a una película, por ejemplo, en calandrias o extrusoras con una boquilla de ranura amplia y aplicarse a la cinta o banda soporte.

La materia o composición autoadhesiva también es adecuada para ser moldeada en un proceso de coextrusión de varias capas simultáneamente con el soporte para dar lugar a una película protectora de superficies.

Estas propiedades por si solas respaldan el hecho de que se emplee la materia adhesiva conforme a la invención sobre una lámina soporte, que en definitiva se utilizará para proteger superficies.

La expresión general "lámina protectora" engloba en el sentido de esta invención todas las formas planas como láminas o trozos de láminas estiradas en dos dimensiones, bandas con una longitud estirada y una anchura delimitada, trozos de cinta o banda, troquelados, etiquetas y similares.

Lo que mayoritariamente se desea son láminas protectoras flexibles, que se adapten fácilmente al estirarse a los contornos del sustrato. En este caso la lámina protectora fabricada a partir de la materia adhesiva conforme a la invención tiene un soporte, preferiblemente de poliolefinas. Estas pueden ser, por ejemplo, polietileno, polipropileno así como sus mezclas o bien copolímeros (por ejemplo, copolímero aleatorio o copolímero de bloque de polipropileno).

Para el ajuste de propiedades mecánicas especiales como la viscosidad, flexibilidad, adherencia, comportamiento de extrusión o bien una estructura superficial especialmente lisa las láminas pueden contener también cantidades distintas de otros copolímeros de poliolefina como los copolímeros de etileno y alfa-olefinas como el 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno (conocido según el porcentaje y el método de fabricación por LLDPE, VLDPE o ULDPE o metalloceno-PE), pero también copolímeros de etileno-estireno, etileno con comonomeros polares como el ácido acrílico o el acetato de vinilo y copolímeros del propileno con alfa-olefinas, por ejemplo, etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

Asimismo adecuadas son las láminas de PVC, en particular las láminas blandas de PVC.

En algunos casos se desean láminas protectoras estables en cuanto a sus dimensiones, que no se puedan estirar al ser aplicadas o despegadas. Se pueden emplear entonces láminas de poliolefinas estiradas en dirección mono- o biaxial o bien de polímeros con un módulo E elevado, como por ejemplo, de poliestireno, policarbonato, poliamida, poliéster (tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno) o metacrilato de polimetilo. En la invención se incluyen también grupos de láminas de diferentes capas de material.

En una configuración preferida de la invención el grosor de la lámina soporte oscila entre 20 y 80 μm .

La invención pretende lograr láminas protectoras estables a la luz. Para darle a la lámina soporte la estabilidad a los rayos UV requerida se prefiere añadir un medio fotoprotector. La permeabilidad a los rayos UV de la lámina protectora debería situarse por debajo del 1% en el intervalo de longitudes de onda de 290 hasta 360 nm. La tecnología actual intenta hallar las mismas fuentes que ya se han mencionado en los medios fotoprotectores para la materia autoadhesiva. La cantidad de medio fotoprotector debería ser de un 0,15% en peso como mínimo, preferiblemente de al menos un 0,30% en peso respecto a la lámina soporte.

Es preferible usar antioxidantes para la lámina (por ejemplo, Irganox 1010 o Tris-nonilfenil-fosfito) pero no es obligatorio su uso. Otros absorbedores de rayos UV, medios fotoprotectores o protectores del envejecimiento se han mencionado en la EP 0 763 584 A1.

Frecuentemente se desea una transparencia pero existen casos donde por cuestiones de reconocimiento o apantallado de la luz se requiere una opacidad o apenas permeabilidad a la luz. En estos casos el soporte se puede rellenar de materiales de relleno cubridores como dióxido de titanio o bien hollín. Este se encargará de una hermeticidad visual y de una mejoría de fotoestabilidad de la lámina protectora. Para absorber los metales descompuestos catalíticamente se prefieren desactivadores metálicos que estén integrados en la lámina soporte, como las hidracidas y las hidracinas.

Para la configuración óptica se emplean colorantes y pigmentos coloreados incluso unidos a materiales de relleno, con el fin de lograr una transparencia, translucencia o coloración protectora. Se pueden emplear medios deslizantes y antibloqueo como Erucamida, Oleamida, monoestearato de glicerilo, pero también el estearato de calcio y otros jabones metálicos, mientras no alteren las propiedades de adherencia de la materia adhesiva por la migración o transmisión del reverso de la lámina soporte a la materia autoadhesiva. Para abaratar la lámina o para conseguir otras propiedades se pueden emplear también otros materiales de relleno como la creta o el talco.

La fabricación de las láminas de poliolefina preferidas se realiza con un método relevante conocido como el método Chillroll, de enfriamiento y rodadura, en el cual la masa fundida que sale de una boquilla de ranura ancha es vertida en un rodillo de enfriamiento, en el cual la masa fundida adquiere una rigidez y forma una película. Además se ha divulgado el método de la laminilla soplada, en el cual la masa fundida sale de una boquilla anular en forma de un tubo y se sopla más o menos fuerte, para conseguir las dimensiones deseadas (grosor y diámetro).

ES 2 340 736 T3

En caso de necesidad, el anclaje de la materia autoadhesiva a la lámina soporte se puede mejorar mediante un revestimiento con un primer o una capa de agente aglomerante como medio auxiliar de anclaje. Para ello puede servir también un tratamiento previo corona o a la llama del lado de la lámina que se va a revestir.

Sobre el reverso de la lámina protectora se puede aplicar si es preciso una laca o pintura para influir favorablemente en las propiedades de rodadura de la lámina protectora que se arrolla como una espiral arquimediana. Esta laca o pintura del reverso se puede recubrir de sustancias que actuarán como adhesivos como compuestos de silicona o flúor silicona así como compuestos de estearilcarbamato de polivinilo, estearilcarbamida de polietileno o compuestos orgánicos de flúor. En el caso de una coextrusión de varias capas es preferible efectuar la coextrusión de la capa que contiene el medio separador con la reorganización completa.

La materia autoadhesiva conforme a la invención se caracteriza por una buena fuerza de adherencia inicial tanto sobre un suelo liso o brillante, pero en particular sobre una base rugosa y estructurada. Esta fuerza de adherencia aumentará con el paso del tiempo incluso a una temperatura más elevada.

La lámina protectora así fabricada muestra en unión a una lámina soporte permeable a la luz una buena resistencia a la luz durante meses. Tras la acción del calor y de la luz solar no se altera y no deja residuos al ser despegada fácilmente del soporte de adherencia. Dicho soporte de adherencia tampoco sufre cambio alguno. No se observa amarilleado, ni cambios en el grado de brillo o hinchamientos.

Debido a las inesperadas propiedades positivas se puede emplear la materia autoadhesiva en una lámina protectora, que se vaya a emplear sobre superficies recién lacadas o pintadas de vehículos como automóviles o piezas de coches como protección en el transporte o montaje o para proteger superficies de vidrio, plástico, metal o laca lisas y rugosas.

La materia autoadhesiva conforme a la invención y las láminas protectoras de las superficies fabricadas a partir de la misma se describen a continuación en la configuración preferida con ayuda de varios ejemplos, sin que por ello la invención se vea limitada a ellos.

Además se muestran ejemplos comparativos en los cuales se representan materias autoadhesivas no convenientes y las láminas protectoras fabricadas a partir de las mismas.

Ejemplos

Para fabricar la muestra se han pesado los componentes de la materia y se han disuelto en un disolvente como toluol en una concentración de materia sólida del 20%. La materia autoadhesiva o los componentes autoadhesivos se han extendido con ayuda de una máquina de estiramiento del laboratorio sobre una lámina de LDPE transparente incolora, de 50 μm de grosor sometida previamente a un tratamiento corona, estabilizada a la luz con un 0,2% de Chimasorb 944 (Poli(6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)-s-triazina-2,4-diil)-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-hexameten-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino), un fotoestabilizador HALS de la empresa CIBA) en un grosor de capa tal, que tras el secado en un desecador durante 4 minutos a 95°C resultaba una aplicación de materia adhesiva de 10 g/m². Tras el enfriamiento se han recubierto las muestras de una lámina soporte siliconizada y después de un tiempo de espera de 48 horas se han cortado en tiras de 20 mm de ancho. Con estas tiras se han realizado ensayos de acuerdo con la descripción siguiente.

Criterios de evaluación

Los criterios para una materia autoadhesiva aplicable a láminas de protección superficial son

- suficiente adherencia instantánea
- un incremento moderado de la fuerza adhesiva tras un aumento de temperatura
- un aumento moderado de la fuerza adhesiva y de la capacidad de despegado sin dejar residuos tras una radiación UV
- ninguna alteración superficial tras el desenmascaramiento.

A continuación se explican con detalle cada uno de estos criterios:

Adherencia instantánea

Debe darse una suficiente adherencia instantánea sobre el soporte de adherencia que se va a proteger, para que la lámina de protección superficial se pueda aplicar fácilmente y se adhiera desde el principio con toda seguridad. Una medida de ello es la fuerza de adherencia instantánea, es decir, la fuerza que se necesita para despegar la lámina que protege la superficie del soporte de adherencia justo después de haberla pegado.

ES 2 340 736 T3

Modo de despegarse

Para que se pueda desenmascarar de nuevo fácilmente el soporte de adherencia que se protege, no se debe despegar o levantar con gran fuerza la lámina que protege la superficie. Es decir, la diferencia entre la fuerza de despellejado después de un periodo largo de adherencia y la fuerza de adherencia instantánea no debe ser muy grande. Esto es tanto o más importante a que las láminas de protección de superficies se empleen con frecuencia en grandes dimensiones y con ello pueda ser considerable el aporte de fuerza para el desenmascarado.

Alteración de la superficie

Una lámina protectora de superficies debe proteger el soporte de adherencia de posibles impurezas o daños, pero no lo debe modificar. No se desean ni coloraciones ni deformaciones irreversibles de la superficie como resultado de pliegues o estructuras de láminas adheridas ni residuos de materia adhesiva.

Resistencia a rayos UV

Por la acción de la luz UV sobre la lámina protectora de la superficie autoadhesiva no se puede dañar ni el soporte ni se debe alterar la cohesividad de la materia autoadhesiva de manera que aparezcan residuos sobre el soporte de adherencia.

Realización de los ensayos y del esquema de valoración

Las muestras cortadas a tiras se colocaban sobre distintos soportes de adherencia representativos y se averiguaba la fuerza adhesiva al instante y después de distintos esfuerzos, con ayuda de una máquina de prueba de tracción. En la evaluación del soporte de adherencia quedaba una marca visual después del desenmascarado.

Adherencia instantánea

La medición de la adherencia instantánea se realizaba con ayuda del método de medición de la fuerza de adherencia ASTM D3330 sobre placas de ensayo lisas fabricadas a base de policarbonato (PC), cloruro de polivinilo (PVC) no ablandado, copolímero de butadieno de acrilonitrilo-estireno (ABS), vidrio de ventana (vidrio) y laca de poliuretano de un solo componente (1K laca de PU). El ángulo de despegado era de 180°, la velocidad de despegado era de 300 mm/min. Se medía la fuerza de adherencia durante 5 minutos después del despegado. Se consideraba buena una adherencia instantánea de 0,2 N/cm.

Modo de despegarse

Un tiempo de adherencia largo se podía simular mediante un calentamiento de la muestra adherida al soporte de adherencia a una temperatura superior a 80°C durante seis días. Tras el enfriamiento de la muestra calentada a temperatura ambiente se medía la fuerza de despellejado de acuerdo con el método de medición de la fuerza adhesiva ASTM D3330. El modo de despegarse o el comportamiento en el despegado (Δ) se calcula como la diferencia de la fuerza de despellejado tras el calentamiento y la adherencia instantánea. Se considera como buena un aumento de la fuerza de despellejado de cómo máximo 1 N/cm

Independientemente del modo de despegarse se ha valorado como negativa una fuerza de despellejado superior a 2 N/cm tras el calentamiento.

Adherencia instantánea

Tras el despegado de la muestra calentada se ha evaluado visualmente la zona adherida. La evaluación ha resultado positiva (en orden, i.O.) cuando no se detectan alteraciones visibles en el soporte de adherencia.

Resistencia a rayos UV

La resistencia a los rayos UV se comprobaba mediante la irradiación con luz UV en el aparato para el envejecimiento a la intemperie QUV/SE de la empresa Q-PANEL. La potencia de los rayos era de 0,92 W/m²/nm, que se conseguía con el tipo de lámpara UVA-340.

A intervalos regulares de aproximadamente 24 horas se desenmascaraba la muestra y se analizaba visualmente el soporte de adherencia en busca de residuos como signos de una debilidad incipiente de la cohesión.

ES 2 340 736 T3

Las muestras se consideraban suficientemente estables a los rayos UV cuando no se detectaban residuos de materia adhesiva después de una carga UV de cómo mínimo 400 h.

Determinación del peso molecular

Las determinaciones del peso molecular medio M_w se realizaban mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC). Como eluyente se empleaba el THF (tetrahidrofurano) con un 0,1% en volumen de ácido trifluoracético. La medición se llevaba a cabo a 25°C. Como precolumna se utilizaba una PSS-SDV de 5 μ , 10^3 así como 10^5 y 10^6 con respectivamente un diámetro interior de 8,0 mm x 300 mm. La concentración de la muestra era de 4g/l, la cantidad de flujo de 1,0 ml por minuto. Se efectuaba la medición frente al PMMA-Standard.

Fórmulas de ejemplos y contraejemplos

Según la invención las composiciones o materia autoadhesiva elegidas para aclarar la invención constan de copolímeros de bloque y poliisobutilenos. Las cifras en los ejemplos y contraejemplos indican las partes en peso de los componentes en la fórmula. El M_w equivale al peso molecular medio. La resina KW es una resina de hidrocarburos.

Ejemplos

Tipo de materia	Nombre	B-1	B-2	B-3
SEPS	Septon 2063 (Kuraray)	100		
SEBS	G-1657 (Kraton)		100	100
PIB ($M_w=340.000$ g/mol)	Oppanol B50 (BASF)	100	100	100
PIB ($M_w=36.000$ g/mol)	Oppanol B10 (BASF)			
Resina de colofonia, totalmente hidrogenada	Regallite R1090 (Eastman)	35	35	
Resina KW, totalmente hidrogenada	Foral 85E (Eastman)			35
Medio fotoprotector tipo HALS	Tinuvin 622 (Ciba)	1	1	1

En Septon 2063 se trata de un SEPS con un contenido en estireno del 13% en peso así como con un peso molecular medio M_w de 65.000.

El Kraton G-1657 es un SEBS con asimismo un 13% en peso de contenido de estireno, un contenido en dibloque del 30% y un peso molecular medio M_w de 100.000.

Contraejemplos

Tipo de materia	Nombre	G-1	G-2	G-3	G-4
SEPS	Septon 2063 (Kuraray)				
SEBS	G-1657 (Kraton)	100	100	100	100
PIB ($M_w=340.000$ g/mol)	Oppanol B50 (BASF)		200		100
PIB ($M_w=36.000$ g/mol)	Oppanol B10 (BASF)			100	
Resina de colofonia, totalmente hidrogenada	Regallite R1090 (Eastman)		53	35	
Resina KW, totalmente hidrogenada	Foral 85E (Eastman)	18			35
Medio fotoprotector tipo HALS	Tinuvin 622 (Ciba)	0,5	1,5	1	

ES 2 340 736 T3

Resultados de las pruebas

Ejemplos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Soporte de adherencia	B-1	B-2	B-3
<i>Adherencia instantánea (en N/cm)</i>			
PC	1,2	1,3	1,3
PVC	1,3	1,5	1,1
ABS	0,8	0,9	0,8
Vidrio	1,2	1,4	1,4
Laca 1K-PU	0,8	0,9	0,9
Anodizado	0,3	0,3	0,4
PE	0,2	0,2	0,3
<i>Fuerza de adherencia tras un calentamiento (en N/cm)</i>			
PC	1,7	1,9	1,8
PVC	1,8	1,8	1,3
ABS	1,7	1,8	1,7
Vidrio	0,8	0,9	0,5
Laca 1K-PU	1,4	1,5	1,5
Anodizado	1,2	1,2	1,2
PE	0,3	0,3	0,4
<i>Modo de despegado Δ (en N/cm)</i>			
PC	0,5	0,6	0,5
PVC	0,5	0,3	0,2
ABS	0,9	0,9	0,9
Vidrio	-0,4	-0,5	-0,9
Laca 1K-PU	0,6	0,6	0,6
Anodizado	0,9	0,9	0,8
PE	0,1	0,1	0,1
<i>Evaluación de superficies después del calentamiento</i>			
PC	i.O.	i.O.	i.O.
PVC	i.O.	i.O.	i.O.
ABS	i.O.	i.O.	i.O.
Vidrio	i.O.	i.O.	i.O.
laca 1K-PU	i.O.	i.O.	i.O.
Anodizado	i.O.	i.O.	i.O.
PE	i.O.	i.O.	i.O.
<i>Resistencia a rayos UV (tiempo hasta la aparición de residuos en horas)</i>			
Vidrio	663	781	541

ES 2 340 736 T3

Contraejemplos

5	Soporte de adherencia	G-1	G-2	G-3	G-4
	<i>Adherencia instantánea (en N/cm)</i>				
10	PC	0,7	1,6	1,8	1,3
	PVC	0,6	1,5	1,7	1,1
	ABS	0,5	1,6	1,5	0,8
15	Vidrio	0,4	1,6	1,5	1,4
	laca 1K-PU	0,4	1,2	1,1	1,0
	Anodizado	0,0	0,3	0,3	0,4
20	PE	0,0	0,2	0,3	0,2
	<i>Fuerza adhesiva después del calentamiento (en N/cm)</i>				
	PC	2,1	2,7	2,7	1,9
25	PVC	1,5	2,1	2,3	1,3
	ABS	1,7	2,9	3,0	1,9
	Vidrio	0,6	1,9	2,5	0,4
30	laca 1K-PU	1,5	2,0	2,4	1,5
	Anodizado	0,7	1,7	1,9	1,2
	PE	0,5	1,1	1,2	0,4
35	<i>Modo de despegarse Δ (en N/cm)</i>				
	PC	1,4	1,1	0,9	0,6
	PVC	0,9	0,6	0,6	0,2
40	ABS	1,2	1,3	1,5	1,1
	Vidrio	0,2	0,3	1,0	-1,0
	laca 1K-PU	1,1	0,8	1,3	0,5
45	Anodizado	0,7	1,4	1,6	0,8
	PE	0,5	0,9	0,9	0,2
	<i>Evaluación de superficies tras el calentamiento</i>				
50	PC	i.O.	MR	MR	i.O.
	PVC	i.O.	MR	MR	i.O.
	ABS	i.O.	MR	MR	i.O.
55	Vidrio	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
	laca 1K-PU	D	i.O.	B	i.O.
	Anodizado	i.O.	i.O.	MR	i.O.
60	PE	i.O.	i.O.	MR	i.O.
	<i>Resistencia a rayos UV (tiempo hasta la aparición de residuos en horas)</i>				
65	Vidrio	663	493	137	112

ES 2 340 736 T3

Abreviaciones

i.O. = ningún cambio visible de la superficie

B = incrustación sobre el soporte de adherencia

MR = Residuos de materia adhesiva

D = Deformación del soporte de adherencia

Los ejemplos B-1, B-2 y B-3 muestran un perfil de características muy adecuado en el cual se observa una fuerza de adherencia instantánea satisfactoria claramente superior a 0,2 N/cm y un moderado despegado tras un almacenamiento a una temperatura. No se excede el valor de los 2 N/cm. Las superficies de los soportes de adherencia no se han modificado por la temperatura y es posible un desenmascarado sin dejar residuos. La resistencia a los rayos UV es claramente bastante superior a 400 horas. En el ejemplo B-2 el uso de una resina hidrocarbonada totalmente hidrogenada y del elastómero a base de un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno influye positivamente en la resistencia a los rayos UV.

El contraejemplo G-1 sin utilizar el poliisobutileno y solamente con el copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno y la resina muestra una fuerza adherente demasiado baja sobre las superficies con una tensión superficial mínima como las de PE y las superficies estructuradas en mate como de aluminio anodizado (Anodizado). A pesar de unas fuerzas de adherencia instantánea mínimas las fuerzas de adherencia tras un calentamiento son bastante elevadas y esta muestra presenta un modo de despegarse pronunciado. Además este soporte de adherencia sensible de laca se deformaba de forma irreversible.

En el contraejemplo G-2 se duplicaba el porcentaje de poliisobutileno y por tanto se desplazaba fuera del límite superior conocido y preferido. Debido a este porcentaje elevado de poliisobutileno se debilitaba la cohesión. Aparecen residuos de materia adhesiva sobre los diversos soportes de adherencia. Las fuerzas de adherencia después del calentamiento se sitúan muy por encima de los 2 N/cm y por tanto por encima del límite definido para la capacidad de desenmascarado requerida.

EL contraejemplo G-3 con poliisobutileno de bajo peso molecular (Oppanol B10) muestra un fuerte despegado de soportes polares así como notables residuos de materia adhesiva tras el desenmascarado. La cohesión de este tipo P/B con bajo peso molecular no es suficiente. Esto se manifiesta en la baja estabilidad a los rayos UV. Además aparecen incrustaciones sobre el soporte de adherencia de laca.

En el contraejemplo G-4 se ha suprimido el estabilizador de rayos UV. La adherencia instantánea y el modo de despegado son correctos. Sin estabilización la resistencia bajo una carga de rayos UV se encuentra por debajo del límite y no cumple las exigencias de resistencia a la luz.

REIVINDICACIONES

1. Materia autoadhesiva a base de copolímeros de bloque o de una mezcla de dichos copolímeros que contiene bloques poliméricos formados por carburos aromáticos vinílicos (bloques A) y aquellos formados por la polimerización de 1,3-dienos (bloques B), donde la materia autoadhesiva se mezcla con 25 hasta 100 partes en peso, respecto a 100 partes en peso de copolímero de bloque, de poliisobutileno con un peso molecular medio $M_w > 200\,000$ g/mol, 3 hasta 40 phr (per hundred rubber =respecto al copolímero de bloque) de resina adhesiva así como 0,1 hasta 5 phr de medio fotoprotector respecto a 100 partes en peso de copolímero de bloque.
2. Materia autoadhesiva conforme a la reivindicación 1, que se **caracteriza** por que los carburos aromáticos vinílicos se basan en estireno o en carburos aromáticos C_8 hasta C_{12} , en particular en bloques de carburos aromáticos que contienen alfa-metilestireno.
3. Materia autoadhesiva conforme a las reivindicaciones 1 ó 2, que se **caracteriza** por que los bloques B se forman por la polimerización de butadieno e isopreno o por sus productos de hidrogenación o por la polimerización de isobutileno.
4. Materia autoadhesiva conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, que se **caracteriza** por que los copolímeros de bloque se hidrogenan predominantemente, en particular totalmente en un bloque medio.
5. Materia autoadhesiva conforme a una de la reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** por que las resinas adhesivas se eligen del grupo
 - de polimerizados hidrogenados del dicitopentadieno
 - de polimerizados hidrogenados de los carburos aromáticos C_8 y C_9 que se forman por hidrogenación de los polimerizados a partir de fuentes de carburos aromáticos o bien por hidrogenación de polimerizados a base de mezclas de diferentes carburos aromáticos
 - de polimerizados parcialmente hidrogenados de los carburos aromáticos C_8 y C_9
 - de resinas de politerpeno hidrogenadas
 - de polimerizados C_5/C_9 hidrogenados
 - de derivados de dicitopentadieno hidrogenados de forma selectiva modificados por carburos aromáticos y/o
 - de resinas a base de colofonia hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas.
6. Uso de materia autoadhesiva conforme al menos una de las reivindicaciones anteriores en una lámina protectora, de forma que la materia autoadhesiva se aplica al menos por una cara sobre una lámina soporte.
7. Uso de la materia autoadhesiva conforme a la reivindicación 6, que se **caracteriza** por que la lámina soporte es una lámina de poliolefina.
8. Uso de la materia autoadhesiva conforme a las reivindicaciones 6 ó 7, que se **caracteriza** por que el grosor de la lámina soporte se sitúa entre 20 y 80 μm , si fuera preciso incluye una capa de aglomerante, que se dispone entre la capa soporte y la materia autoadhesiva.
9. Uso de la materia autoadhesiva conforme al menos una de las reivindicaciones 6 hasta 8, que se **caracteriza** por que la lámina soporte contiene al menos un medio fotoprotector en una cantidad de al menos un 0,15% en peso.
10. Uso de la materia autoadhesiva conforme al menos una de las reivindicaciones 6 hasta 9, que se **caracteriza** por que la permeabilidad a los rayos UV de la lámina protectora se encuentra por debajo del 1% en el margen de longitudes de onda de 290 hasta 360 nm.
11. Uso de una lámina protectora conforme al menos una de las reivindicaciones 6 hasta 10 sobre superficies recién pintadas de vehículos como automóviles o piezas de automóvil como protección en el transporte o montaje.
12. Uso de una lámina protectora conforme al menos una de las reivindicaciones 6 hasta 11 para proteger superficies lisas y rugosas de pintura, metal, plástico o vidrio.
13. Método para la fabricación de una lámina protectora autoadhesiva conforme al menos una de las reivindicaciones anteriores por coextrusión simultánea de la materia autoadhesiva, de la capa soporte así como de otras capas auxiliares si fuera preciso.