



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 652**

51 Int. Cl.:
C08F 220/02 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05735433 .4**
96 Fecha de presentación : **14.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1751196**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Cinta adhesiva sensible a la presión y método para su fabricación.**

30 Prioridad: **13.04.2004 EP 04290974**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.09.2010

73 Titular/es: **NOVACEL**
27, rue du Docteur E. Bataille
F-76250 Deville-les-Rouen, FR

72 Inventor/es: **Coutey, Catherine;**
Leddet, Claire y
Masson, Jean-Loup

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 344 652 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

Cinta adhesiva sensible a la presión y método para su fabricación.

La invención se relaciona con una película adhesiva sensible a la presión y su procedimiento de fabricación.

La invención es aplicable en el campo de la protección de carrocerías de automóviles.

Las carrocerías de automóviles lacadas recientemente tienen que ser protegidas, especialmente por medio de una película protectora contra la suciedad y el daño producido durante el montaje, el transporte y el almacenamiento del vehículo.

La película protectora puede aplicarse a las carrocerías utilizando una máquina de aplicación o a mano, pero cualquiera que sea el método de aplicación, puesto que las superficies no son planas, siempre hay burbujas de aire o humedad entre la laca y la película. Estas condiciones de aplicación específicas, agregadas a una exposición natural prolongada, y en particular una exposición a altas temperaturas, conduce, después de que la película se haya desprendido, a la presencia de marcas en el lugar que corresponde a la periferia de las burbujas.

El mercado de automóviles actual requiere que la cantidad y/o el tamaño de estas marcas se reduzcan al mínimo, o incluso que desaparezcan después de un periodo de exposición natural.

No existe un método estándar para cuantificar este marcado. Sin embargo, las lacas aplicadas a las carrocerías de automóviles exhiben una rugosidad de la superficie que, en dos dimensiones, puede modelarse por una superposición de sinusoides de diferentes amplitudes y diferentes longitudes de onda. El estado de la rugosidad está caracterizado generalmente por una amplitud fundamental H_0 y por una longitud de onda fundamental L_0 , como se representa en la Figura 1.

Las marcas se deben a la deformación de la laca, y tienen un perfil, en dos dimensiones, que puede modelarse por una curva caracterizada por una amplitud H y un ancho L , como se muestra en la Figura 2. Los valores de H y L pueden medirse mediante perfilometría táctil. En general, estas marcas permanecen visibles a un observador siempre que el valor de L sea mayor que o igual a $L_0 - 0,15$ mm y siempre que el valor de H sea menor que o igual a $H_0 + 0,15$ μ m (la resolución del ojo humano a una distancia de 30 cm es de aproximadamente 0,1 mm). Estos valores son tales que el contraste entre la marca y la laca se reduce al mínimo.

Las películas protectoras actualmente utilizadas comprenden una capa de soporte y una capa adhesiva formada en la última, si está recubierta, vía una fase en solvente. Por ejemplo, la Solicitud de Patente EP-A-0 519 278, describe una película obtenida recubriendo un caucho en una fase de solvente en una capa de soporte de poliolefina, el módulo del adhesivo está entre 2×10^4 y 70×10^4 Pa a 60°C. La Patente US 5 925 456, describe una película obtenida ya sea recubriendo una mezcla basada en EVA en una fase de solvente en un soporte de poliolefina, o mediante coextrusión, y la capa adhesiva de la cual tiene una tangente del ángulo de pérdidas tan δ de entre 0,6 y 1,0, medida a 60°C y 10^{-2} Hz, y entre 0,4 y 0,7 medida a 60°C y 10 Hz.

Estas películas producen una cantidad de marcas que es tolerable para el mercado del automóvil, pero, si requieren el uso de productos en una fase de solvente, son insatisfactorias desde el punto de vista medioambiental.

También se conoce, de la Solicitud de Patente EP-A-0 826 542, una película protectora para ventanas de vehículos automóviles, cuya capa adhesiva, del tipo de poliuretano, tiene un bajo nivel de adhesión. La Solicitud de Patente WO 01/96489, describe una película protectora cuya parte adhesiva, recubierta sobre una capa de soporte, se basa en un poliuretano reticulado. Esta capa adhesiva se caracteriza por una tangente del ángulo de pérdidas tan δ que se incrementa rápidamente de 10^{-1} a 10^2 radianes/segundo a temperatura ambiente o no varía. Sin embargo, las propiedades de esta película protectora no evitan la presencia de marcas o residuos en la superficie de una laca del automóvil después de que la capa protectora se haya retirado. Además, el nivel de adhesión de la película es demasiado bajo en comparación con el requerido por el mercado.

Se ha descubierto ahora, y esto es lo que forma la base de la invención, que una dispersión acuosa acrílica particular, combinada con un sistema de reticulación que puede incorporarse en una fase acuosa, hace posible preparar películas protectoras para carrocerías de automóviles, que no tiene las desventajas mencionadas anteriormente (marcas, bajo nivel de adhesión, uso de un solvente) y no hay transferencia prematura del adhesivo después de la exposición natural (por ejemplo, 6 meses en Florida). Estas películas pueden, por ejemplo, proteger las lacas del tipo acrílico-melamina, alquídico-melamina, poliuretano o de otro tipo, pudiendo ser estas lacas del tipo de un componente o de dos componentes (1K o 2K).

Así, de acuerdo con un primer aspecto, el objeto de la invención es una película adhesiva sensible a la presión, particularmente adecuada para proteger las carrocerías de automóviles.

ES 2 344 652 T3

Esta película adhesiva sensible a la presión se obtiene recubriendo una capa de soporte con una mezcla que contiene:

- 100 partes en peso de una dispersión acrílica acuosa obtenida mediante la polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que comprende 40 a 70% en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 20 a 40% en peso de acrilato de etilo, 5 a 15% en peso de acetato de vinilo, 0 a 8% en peso de estireno y 2 a 5% en peso de uno o más monómeros que portan al menos un grupo carboxílico;
- 0,05 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15,5 partes en peso, de un sistema reticulante que puede incorporarse en la fase acuosa; y
- 0 a 5 partes en peso de uno o más agentes antienviejecimiento.

Por supuesto, la suma de los varios constituyentes de la dispersión acrílica es igual al 100%.

El monómero que porta el grupo carboxílico se elige de manera ventajosa entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido fumárico, el ácido maleico y derivados de estos ácidos, siendo los preferidos el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico.

De manera ventajosa, el tamaño medio de la partícula de la dispersión acrílica acuosa es menor que 500 nm, de manera preferida, menor que 200 nm.

Esta dispersión acrílica acuosa puede obtenerse mediante un procedimiento de polimerización en emulsión convencional, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente EP 1 378 527 A, incorporado por referencia en la presente solicitud.

Como un ejemplo particularmente preferido de tal dispersión, puede hacerse mención del producto vendido actualmente bajo el nombre Acronal® DS3559 (de BASF). Este producto tiene en particular las siguientes características físicoquímicas:

Contenido de sólidos = 52 +/- 1%;

Densidad: 1,05 g/cm³ aproximadamente;

pH: entre 5,0 y 6,5;

Viscosidad a 23°C (DIN 53211) = 17 a 20 segundos;

Tg ≈ -30°C.

El sistema reticulante utilizado para preparar la mezcla adhesiva destinada a recubrir la capa de soporte, consiste de manera ventajosa en uno o más agentes reticulantes elegidos entre reticulantes del tipo isocianato alifático o alicíclico, reticulantes del tipo de aziridina, reticulantes del tipo de carbodiimida y reticulantes del tipo epoxi.

Este sistema reticulante puede hacerse compatible con la fase acuosa de la dispersión acrílica.

De acuerdo con varias modalidades preferidas de la invención, el sistema reticulante mencionado anteriormente consiste en:

- o bien un isocianato utilizado en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, de manera preferida 1 a 15 partes en peso;
- o bien una aziridina utilizada en una cantidad de 0,05 a 3 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 1,5 partes en peso;
- o bien una carbodiimida utilizada en una cantidad de 0,1 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15 partes en peso;
- o bien un epoxi utilizado en una cantidad de 0,1 a 6 partes en peso, de manera preferida 0,2 a 3 partes en peso;
- o bien una mezcla de una aziridina utilizada en una cantidad de 0,05 a 0,5 partes en peso, y de un isocianato utilizado en una cantidad de 1 a 15 partes en peso.

Como ejemplos de reticulantes de isocianato alifático que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención a los diisocianatos alifáticos, tales como el diisocianato de hexametileno, los trímeros de estos diisocianatos y los triisocianatos alifáticos así como los polímeros que resultan de estos monómeros homopolimeriza-

dos o copolimerizados, o que resultan de la adición de un poliol o una poliamina con uno o más de estos monómeros, pudiendo ser el poliol o la poliamina, un poliéter, un poliéster, un policarbonato o un poliacrilato.

Como ejemplos de reticulantes de isocianato alicíclicos que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención a los diisocianatos alicíclicos, tales como el isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (mejor conocido bajo el nombre de diisocianato de isoforona o IPDI) o el diisocianato de difenilmetano hidrogenado y los trimeros de estos diisocianatos y los triisocianatos alicíclicos, así como los polímeros que resultan de estos monómeros homopolimerizados o copolimerizados, o que resultan de la adición de un poliol o de una poliamina con uno o más de estos monómeros, pudiendo ser el poliol o la poliamina, un poliéter, un poliéster, un policarbonato o un poliacrilato.

Como ejemplos de reticulantes de aziridina que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención del tris(3-aziridinil propionato) de trimetilolpropano, el tris(3-(2-metilaziridinil)propionato) de trimetilolpropano, el tris[2-aziridinilbutirato] de trimetilolpropano, el tris-[β -(N-aziridinil)propionato] de trimetilolpropano, el óxido de tris(1-aziridinil)fosfina, el óxido de tris(2-metil-1-aziridinil)fosfina, el tris[3-(1-aziridinil)propionato] de pentaeritritol, el tris[β -(N-aziridinil)propionato] de pentaeritritol y el tetrakis[3-(1-aziridinil)propionato] de pentaeritritol.

Como ejemplos de reticulantes de carbodiimida que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención de la 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida, la 1-[3-(dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida, la 1,3-diciclohexil carbodiimida, la N-ciclohexil-N'-(metilpoliestireno) carbodiimida y sales de estos compuestos.

Como ejemplos de reticulantes epoxi que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención de oxazolinas y acriloxazolinas.

La mezcla adhesiva mencionada anteriormente puede comprender 0 a 5 partes en peso, y de manera preferida 0 a 3 partes en peso, de uno o de varios agentes antienviejimiento.

Los agentes antienviejimiento que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, se eligen de manera ventajosa de antioxidantes primarios o secundarios, aminas impedidas estéricamente o HALS (Estabilizantes a la Luz de Aminas Impedidas, del inglés "Hindered Amine Light Stabilization"). Es posible utilizar varios agentes del mismo tipo, o también una mezcla de agentes de diferentes tipos.

Los agentes antioxidantes primarios evitan la degradación del material absorbiendo los radicales libres formados a través de la acción del calor. Los antioxidantes secundarios evitan la degradación del material absorbiendo los hidroperóxidos formados en el medio mediante la reacción de los radicales peróxido con los polímeros.

Como ejemplos de antioxidantes que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención de los antioxidantes fenólicos (Irganox[®] 1010 y 1135 de Ciba Specialty Chemicals), amínicos (Irganox[®] 5057), los fosfitos (Irgafos[®] 168) y los tioéteres.

Las aminas impedidas estéricamente o HALS evitan la degradación del material absorbiendo los radicales libres y los hidroperóxidos que se forman en el medio a través de la acción de radiación UV.

Como ejemplos de aminas impedidas estéricamente que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención, puede hacerse mención de los productos vendidos bajo las denominaciones Chimassorb[®] 2020 y Tinuvin[®] 783, 770 y 765.

De acuerdo con un modo de realización particularmente preferido, la mezcla adhesiva mencionada anteriormente contiene una mezcla de antioxidantes y aminas impedidas estéricamente (HALS) como agentes antienviejimiento.

La mezcla adhesiva también puede contener uno o más aditivos, tales como agentes antibloqueo, agentes absorbentes de UV, agentes plastificantes, agentes humectantes, agentes antiespumantes, agentes de dispersión, resinas adhesivas y materiales, aparte de aquéllos mencionados anteriormente, que permiten ajustar el nivel de adhesión.

Las resinas adhesivas que pueden utilizarse dentro del contexto de la invención son bien conocidas por los expertos en la materia, y pueden elegirse en particular entre las resinas de colofonia, las resinas de terpeno fenol y las resinas obtenidas de derivados del petróleo de C₅, (C₅)₂ y/o C₉ que pueden estar parcial o completamente hidrogenadas. De manera ventajosa, estas resinas tienen una temperatura de reblandecimiento, medida de acuerdo con el método del anillo y la esfera (estándar ASTM E 28), inferior o igual a 140°C, generalmente comprendida dentro del intervalo de 75 a 140°C, y de manera preferida dentro del intervalo de 75 a 125°C. Como ejemplos, puede hacerse mención de los productos vendidos bajo la denominación Escorez[®] (de Exxon), Sylvares[®] (de Arizona) y Permalyn[®] (de Eastman).

Estos aditivos están presentes generalmente en una cantidad comprendida dentro del intervalo de 0,1 a 10% en peso con relación al peso de la capa adhesiva.

El espesor de la capa adhesiva formada de la mezcla mencionada anteriormente, está generalmente comprendida entre 5 y 30 micras, de manera preferida entre 5 y 25 micras y de más de manera preferida entre 8 y 20 micras.

ES 2 344 652 T3

La capa de soporte para la película adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención se basa en una o más poliolefinas. Esta capa de soporte puede ser del tipo de monocapa o del tipo de múltiples capas, de manera preferida, del tipo de triple capa.

5 Como ejemplos de poliolefinas que pueden utilizarse en cada capa de la capa de soporte, puede hacerse mención de los radicales de polietilenos (PE); PE de densidad media, de baja densidad o de densidad muy baja, lineales; polipropilenos (PP); copolímeros de etileno-propileno (EPM); y combinaciones de estos compuestos.

10 La expresión “combinación de estos compuestos” incluye, dentro del significado de la presente invención, una combinación de varios polímeros del mismo tipo, o una combinación de uno o más polímeros de un primer tipo con uno o más polímeros de uno o más de otros tipos.

El radical PE puede ser de baja densidad ($0,910 \leq d \leq 0,925$), densidad media ($0,925 < d \leq 0,940$) o densidad alta ($0,940 < d \leq 0,960$).

15 Los PE lineales son copolímeros de etileno con un monómero olefínico de C_3-C_8 , tal como propeno, buteno, hexeno, metilpenteno u octeno. De manera ventajosa, se utilizan los PE de baja densidad o densidad muy baja, lineales, es decir, aquéllos que tienen una densidad, medida de acuerdo con el estándar ASTM D 1505, comprendido dentro del intervalo de 0,850 a 0,936.

20 De manera ventajosa, el PP tiene una densidad, medida de acuerdo con el estándar ASTM D 1505, comprendida dentro del intervalo de 0,890 a 0,910.

25 Los EPM de manera preferida tienen una densidad, medida de acuerdo con el estándar ASTM D 1505, comprendida dentro del intervalo de 0,84 a 0,90 y de manera ventajosa, un contenido de propileno comprendido dentro del intervalo de 25 a 60% en peso.

La capa de soporte también puede contener una o más poliolefinas que se preparan para incrementar la unión de la capa adhesiva y la capa de soporte.

30 Como ejemplos de poliolefinas preparadas para incrementar la unión de la capa adhesiva y la capa de soporte, puede hacerse mención de copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/derivados acrílicos (EDA) y combinaciones de estos compuestos.

35 De acuerdo con la invención, los EVA tienen un contenido de acetato de vinilo (VA) menor que o igual a 80% en peso, de manera preferida, menor que o igual a 30% en peso. De manera ventajosa, estos EVA tienen un índice de fluidez en estado fundido, medido de acuerdo con el estándar ASTM 1238, comprendido dentro del intervalo de 0,1 a 40 dg/minuto, de manera preferida dentro del intervalo de 0,1 a 10 dg/minuto.

40 Los EDA tienen de manera preferida un contenido de derivado acrílico, tal como por ejemplo, acrilato de butilo y/o ácido (met)acrílico, inferior o igual al 40% en peso. Estos EDA de manera ventajosa tienen un índice de fluidez en estado fundido, medido de acuerdo con el estándar ASTM 1238, comprendido dentro del intervalo de 0,1 a 40 dg/minuto, de manera preferida, dentro del intervalo de 0,1 a 10 dg/minuto.

45 La capa de soporte también puede contener uno o más aditivos tales como agentes deslizantes, adyuvantes de la extrusión (“ayudas al proceso”), agentes deslustrantes, tintes o pigmentos, agentes antienviejecimiento, absorbentes de UV y agentes antibloqueo. Cuando la capa de soporte es del tipo de múltiples capas, cada una de las capas puede contener dichos aditivos.

50 Estos aditivos están presentes generalmente en una cantidad que cae dentro del intervalo de 0,1 a 25% en peso, con relación al peso de la capa de soporte.

De acuerdo con una modalidad particularmente preferida, la capa de soporte es del tipo de triple capa.

55 La capa central comprende entre 50 y 90%, de manera preferida entre 75 y 85% de un copolímero de etileno-propileno, entre 5 y 30% de manera preferida entre 5 y 15% de un polietileno lineal de baja densidad, entre 1 y 10% de manera preferida entre 1 y 5% de un radical de polietileno de baja densidad, entre 0 y 15% de manera preferida entre 5 y 10% de un pigmento de dióxido de titanio blanco, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,05 y 3% de un agente antibloqueo, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,01 y 3% de un adyuvante del procesamiento del tipo fluoroelastómero, entre 0 y 5% de manera preferida entre 1 y 3% de un agente antienviejecimiento y/o un absorbente de UV.

65 La capa externa comprende entre 50 y 90% de manera preferida entre 70 y 80% de un radical polietileno de baja densidad, entre 0 y 40% de manera preferida 10 y 30% de un polietileno lineal de baja densidad, entre 0 y 15% de manera preferida entre 5 y 10% de un pigmento de dióxido de titanio blanco, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,05 y 3% de un agente antibloqueo, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,01 y 3% de un adyuvante de procesamiento del tipo fluoroelastómero, entre 0 y 5% de manera preferida entre 1 y 3% de un agente antienviejecimiento y/o un absorbente de UV.

ES 2 344 652 T3

La capa en contacto con la capa adhesiva comprende entre 60 y 90%, de manera preferida entre 70 y 80% de un radical polietileno de baja densidad, entre 0 y 40% de manera preferida entre 20 y 30% de un polietileno lineal de baja densidad, entre 0 y 15% de manera preferida entre 5 y 10% de un pigmento de dióxido de titanio blanco, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,05 y 3% de un agente antibloqueo, entre 0 y 5% de manera preferida entre 0,01 y 3% de un adyuvante del procesamiento del tipo fluoroelastómero, entre 0 y 5% de manera preferida entre 1 y 3% de un agente antienviejecimiento y/o un absorbente de UV.

Los espesores de la capa están entre 10 y 30% del espesor total en el caso de la capa externa, entre 10 y 30% del espesor total en el caso de la capa en contacto con el adhesivo, y entre 40 y 80% del espesor total en el caso de la capa central.

La capa de soporte se obtiene mediante coextrusión de las poliolefinas y de los aditivos presentes opcionalmente, y tratamiento con Corona o Plasma.

Su espesor está generalmente entre 10 y 100 micras, de manera preferida entre 35 y 70 micras, y más de manera preferida entre 40 y 60 micras.

De acuerdo con una modalidad particular, la película adhesiva de acuerdo con la invención comprende, en el otro lado de la capa de soporte (es decir, en el lado que no está en contacto con la capa adhesiva), una capa protectora, de manera ventajosa no adhesiva. Tal capa protectora es bien conocida por los expertos en la materia.

La película adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención se obtiene recubriendo la capa de soporte con el compuesto adhesivo mencionado anteriormente, utilizando técnicas bien conocidas por los expertos en la materia.

De acuerdo con un segundo aspecto, el objeto de la invención es un procedimiento para fabricar una película adhesiva sensible a la presión adecuada para proteger carrocerías de automóviles, *caracterizada por que* comprende el recubrimiento de una capa de soporte con una mezcla que contiene:

- 100 partes en peso de una dispersión acrílica acuosa obtenida mediante la polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que comprende 40 a 70% en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 20 a 40% en peso de acrilato de etilo, 5 a 15% en peso de acetato de vinilo, 0 a 8% en peso de estireno y 2 a 5% en peso de uno o más monómeros que portan al menos un grupo carboxílico;
- 0,05 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15,5 partes en peso, de un sistema reticulante que puede incorporarse en la fase acuosa; y
- 0 a 5 partes en peso de uno o más agentes antienviejecimiento,

en unas condiciones de recubrimiento que permiten que se obtenga una capa adhesiva de recubrimiento, que tiene un espesor de entre 5 y 30 micras y un contenido de humedad residual de entre 0,001 y 1% en peso.

De acuerdo con una característica particular, la operación de recubrimiento mencionada anteriormente incluye un paso de secado llevado a cabo en un horno a una temperatura de entre 50 y 95°C, y un tiempo para que la película pase a través del horno de entre 1 y 30 segundos, haciendo posible así lograr el espesor y el contenido de humedad mencionados anteriormente.

En general, la película así obtenida tiene un nivel de adhesión, medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento de 180°, velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto, medida a temperatura ambiente) de entre 40 y 350 cN/cm. Después de las pruebas de temperatura, de humedad o de UV, o combinando estas restricciones (por ejemplo, 14 días de ciclo (6 horas a 23°C y 100% de humedad relativa, a continuación 6 horas a 40°C y 100% de humedad relativa)), el nivel de adhesión está entre 40 y 500 cN/cm, y las superficies después de que la película protectora se haya retirado, tienen un nivel de marcas o residuos adhesivos que es aceptable para el mercado de automóviles.

De acuerdo con un tercer aspecto, el objeto de la invención es el uso de una película adhesiva sensible a la presión como se definió anteriormente, para proteger las carrocerías de los automóviles.

De acuerdo con otro aspecto, el objeto de la invención es proporcionar carrocerías de automóviles protegidas por la película adhesiva sensible a la presión.

La invención se ilustra por los ejemplos siguientes, que se dan a título meramente indicativo.

Ejemplo 1

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® DS3559) y 3 partes en peso de un reticulante de isocianato (Vestanat® IPDI (de Degussa)), para obtener un extracto seco de 50% para la composición. El reticulante de isocianato se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 25% en acetato de etilo.

ES 2 344 652 T3

Se fabricó una película de soporte utilizando equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujeron en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; y en el Extrusor 3 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido. Se incorporó un agente colorante (TiO_2) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 55 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la capa adhesiva se trató a continuación con Corona.

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 20 g/m^2 , equivalente a un espesor de 20 micras, el recubrimiento se secó a continuación a 85°C durante 5 segundos.

Esta película, aplicada manualmente a una placa de un automóvil prelacada, la laca es del tipo de poliuretano, presenta, una hora después de haber sido aplicada, un nivel de adhesión medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180° , velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto , medida a temperatura ambiente) de aproximadamente 200 cN/cm . Después de una prueba del tipo QUV durante 300 horas (ciclos durante 4 horas a 40°C y 100% de humedad, seguido por 4 horas bajo radiación UV), el nivel de adhesión fue de aproximadamente 300 cN/cm y la laca del automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la capa protectora.

Ejemplo 2

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® DDS3559) y 3 partes en peso de reticulante de isocianato (Desmodur® DA-L (de Bayer)), para obtener un contenido de sólidos de 50% para la composición. El reticulante de isocianato se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de etilo. Un agente antienviejecimiento (Tinuvin® 770) se incorporó en la mezcla en una cantidad de 0,5 partes en peso.

Se fabricó una película de soporte utilizando equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujeron en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; y en el Extrusor 3 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido. Se incorporó un agente colorante (TiO_2) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 45 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la capa adhesiva se trató a continuación con Corona.

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 20 g/m^2 , equivalente a un espesor de 20 micras, el recubrimiento se secó a continuación a 85°C durante 5 segundos.

Esta película, aplicada manualmente a una placa de un automóvil prelacada, la laca es del tipo de poliuretano, presenta, una hora después de haber sido aplicada, un nivel de adhesión medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180° , velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto , medida a temperatura ambiente) de aproximadamente 210 cN/cm . Después de una prueba del tipo QUV durante 300 horas (ciclos durante 4 horas a 40°C y 100% de humedad, seguidos por 4 horas bajo radiación UV), el nivel de adhesión fue de aproximadamente 310 cN/cm y la laca del automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la capa protectora.

Ejemplo 3

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® DDS3559), una parte en peso de reticulante de isocianato (Desmodur® DA-L (de Bayer)) y 0,15 partes en peso de reticulante de aziridina (Neocryl CX100), para obtener un extracto seco de 50% para la composición. El reticulante de isocianato se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de etilo. El reticulante de aziridina se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de metoxipropanol. Un agente antienviejecimiento (Tinuvin® 770) se incorporó en la mezcla en una cantidad de 0,5 partes en peso.

Se fabricó una película de soporte utilizando un equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujeron en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado

ES 2 344 652 T3

fundido; y en el Extrusor 3 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido. Se incorporó un agente colorante (TiO_2) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 45 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la
5 capa adhesiva se trató a continuación con Corona.

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 20 g/m^2 , equivalente a un espesor de 20 micras, el
10 recubrimiento se secó a continuación a 85°C durante 5 segundos.

Esta película, aplicada manualmente a una placa de un automóvil prelacada, la laca es del tipo de poliuretano, presenta, una hora después de haber sido aplicada, un nivel de adhesión medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180° , velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto , medida a temperatura ambiente) de aproximadamente 210 cN/cm . Después de una prueba del tipo QUV durante 300 horas (ciclos durante 4 horas a 40°C y
15 100% de humedad, seguidos por 4 horas bajo radiación UV), el nivel de adhesión fue de aproximadamente 310 cN/cm y la laca del automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la capa protectora.

Ejemplo 4

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® A240) y 3 partes en peso de reticulante de isocianato (Desmodur® DA-L), para obtener un extracto seco de 50% para la composición. El reticulante de isocianato se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de etilo. Un agente antienviejecimiento (Irganox® 5057) se incorporó en la mezcla en una cantidad de 0,5
20 partes en peso.

Se fabricó una película de soporte utilizando un equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujeron en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor
30 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; y en el Extrusor 3 una combinación 60/40 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo (93/7) de 2,5 de índice de fluidez en estado fundido, la capa obtenida de la última combinación pretende ser la capa recubierta. Se incorporó un agente colorante (TiO_2) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 40 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la capa adhesiva se trató a continuación con Corona.
35

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 15 g/m^2 , equivalente a un espesor de 15 micras, el
40 recubrimiento se secó a continuación a 85°C durante 5 segundos.

Esta película, aplicada manualmente a una placa de un automóvil prelacada, la laca es del tipo de poliuretano, presenta, una hora después de haber sido aplicada, un nivel de adhesión medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180° , velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto , medida a temperatura ambiente) de aproximadamente 210 cN/cm . Después de una prueba de temperatura/atmósfera húmeda durante 14 días (ciclos durante 6 horas a 23°C y 100% de humedad relativa, seguidos por 6 horas a 40°C y 100% de humedad relativa), la laca del
45 automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la película protectora.

Ejemplo 5

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® DS3559), 30 partes en peso de Acronal® LA449S y 0,25 partes en peso de reticulante de aziridina (Neocryl CX100), para obtener un extracto seco de 50% para la composición. El reticulante de isocianato se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de etilo. El reticulante de aziridina se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de metoxipropanol. Un agente antienviejecimiento (Irganox® 5057) se incorporó en la mezcla en una cantidad de 0,5 partes en peso.
55

Se fabricó una película de soporte utilizando un equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujeron en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor
60 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; y en el Extrusor 3 una combinación 60/40 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido, y un copolímero de etileno-acetato de vinilo (93/7) de 2,5 de índice de fluidez en estado fundido, la capa obtenida de la última combinación pretende ser la capa recubierta. Se incorporó un agente colorante
65

ES 2 344 652 T3

(TiO₂) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 40 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la capa adhesiva se trató a continuación con Corona.

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 20 g/m², equivalente a un espesor de 20 micras, el recubrimiento se secó a continuación a 85°C durante 5 segundos.

Esta película, aplicada manualmente a una placa de un automóvil prelacada, la laca es del tipo de poliuretano, presenta, una hora después de haber sido aplicada, un nivel de adhesión medido por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180°, velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto, medida a temperatura ambiente) de aproximadamente 150 cN/cm. Después de una prueba de temperatura/atmósfera húmeda durante 14 días (ciclos durante 6 horas a 23°C y 100% de humedad relativa, seguidos por 6 horas a 40°C y 100% de humedad relativa), la laca del automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la película protectora.

Ejemplo 6

Se preparó una composición adhesiva mezclando 100 partes en peso de una dispersión acrílica (Acronal® DS3559) y 0,25 partes en peso de un reticulante de aziridina (Neocryl CX100®), para obtener un contenido de 50% de sólidos para la composición. El reticulante de aziridina se introdujo en la dispersión en la forma de una precombinación al 50% en acetato de metoxipropanol. Un agente antienviejecimiento, que consiste de una mezcla de 0,5 partes en peso de Tinuvin® 765 y 0,5 partes en peso de Irganox® 5057, también se incorporó en la mezcla.

Se fabricó una película de soporte utilizando un equipo de coextrusión de tres capas, mediante vaciado o coextrusión por soplado, bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia. Se introdujo en el Extrusor 1 un radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; en el Extrusor 2 una combinación 90/10 en peso del radical polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido y de un polietileno lineal (comonomero de buteno) de 0,925 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido; y en el Extrusor 3 un radical de polietileno de 0,924 de densidad y 0,7 de índice de fluidez en estado fundido. Se incorporó un agente colorante (TiO₂) con el fin de proporcionar a la película una apariencia blanco y mate. Se utilizó un adyuvante del procesamiento para facilitar la extrusión. También se utilizaron un agente antibloqueo y un absorbente de UV. Esta película tuvo un espesor de 45 micras. La superficie pretendida para estar en contacto con la capa adhesiva se trató a continuación con Corona.

La composición adhesiva se recubrió sobre la película de soporte bajo las condiciones normales conocidas por los expertos en la materia, para obtener un recubrimiento seco de 20 g/m², equivalente a un espesor de 20 micras, el recubrimiento se secó a 85°C durante 5 segundos.

Cuando esta película se aplicó manualmente a una placa de un automóvil, la capa superficial más externa de la cual se obtuvo de una combinación de dos compuestos, el segundo compuesto es del tipo de isocianato, su nivel de adhesión, una hora después de haber sido aplicada, medida por una fuerza de desprendimiento (desprendimiento a 180°, velocidad de desprendimiento = 300 mm/minuto, medida a temperatura ambiente), fue de aproximadamente 240 cN/cm. Después de una prueba de temperatura/atmósfera húmeda durante 14 días (ciclos durante 6 horas a 23°C y 100% de humedad, seguido por 6 horas a 40°C y 100% de humedad), la laca del automóvil tuvo pocas marcas o residuos de adhesivo después de que se retiró la película protectora. De manera más precisa, las marcas observables tuvieron dimensiones L y H características (Figura 2), mensurables por perfilometría, de 0,24 y 0,14 μm, respectivamente. Estas dimensiones hacen a las marcas difíciles de observar para un observador que observa la laca a una distancia de aproximadamente 30 cm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película adhesiva sensible a la presión, adecuada para proteger carrocerías de automóviles, **caracterizada** por que se obtiene recubriendo una capa de soporte con una mezcla que contiene:
 - 10 • 100 partes en peso de una dispersión acrílica acuosa obtenida mediante la polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que comprende 40 a 70% en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 20 a 40% en peso de acrilato de etilo, 5 a 15% en peso de acetato de vinilo, 0 a 8% en peso de estireno y 2 a 5% en peso de uno o más monómeros que portan al menos un grupo carboxílico;
 - 15 • 0,05 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15,5 partes en peso, de un sistema reticulante que puede incorporarse en la fase acuosa; y
 - 0 a 5 partes en peso de uno o más agentes antienviejamiento.
- 20 2. La película adhesiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero que porta al menos un grupo carboxílico se elige de entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido fumárico, el ácido maleico y derivados de estos ácidos.
- 25 3. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el tamaño medio de la partícula de la dispersión acrílica acuosa es menor que 500 nm, de manera preferida, menor que 200 nm.
4. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el sistema reticulante mencionado anteriormente, consiste de uno o más agentes reticulantes elegidos de entre los reticulantes del tipo de isocianato alifático o alicíclico, los reticulantes del tipo de aziridina, los reticulantes del tipo de carbodiimida y los reticulantes del tipo epoxi.
- 30 5. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el sistema reticulante mencionado anteriormente consiste en:
 - o bien un isocianato utilizado en una cantidad de 0,5 a 30 partes en peso, de manera preferida 1 a 15 partes en peso;
 - 35 - o bien una aziridina utilizada en una cantidad de 0,05 a 3 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 1,5 partes en peso;
 - o bien una carbodiimida utilizada en una cantidad de 0,1 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15 partes en peso;
 - 40 - o bien un epoxi utilizado en una cantidad de 0,1 a 6 partes en peso, de manera preferida 0,2 a 3 partes en peso;
 - o bien una mezcla de una aziridina utilizada en una cantidad de 0,05 a 0,5 partes en peso y de un isocianato utilizado en una cantidad de 1 a 15 partes en peso.
 - 45
- 50 6. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la capa de soporte es una monocapa o una capa múltiple, de manera preferida, una capa triple.
7. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa de soporte comprende un radical polietileno, un copolímero de etileno y un monómero olefínico de C₃-C₈; un polipropileno, un copolímero de etileno-propileno o una combinación de estos compuestos.
- 55 8. La película adhesiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la capa de soporte incluye además una o más poliolefinas pretendidas para incrementar la unión de la capa adhesiva y la capa de soporte, las poliolefinas se eligen en particular de copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de etileno/derivado acrílico.
- 60 9. El uso de una película adhesiva como se define en una de las reivindicaciones 1 a 8 para la protección de carrocerías de automóviles.
10. Un procedimiento para fabricar una película adhesiva sensible a la presión, adecuada para proteger carrocerías de automóviles, **caracterizada** por que comprende el recubrimiento de una capa de soporte con una mezcla que contiene:
 - 65 • 100 partes en peso de una dispersión acrílica acuosa obtenida mediante la polimerización en emulsión de una mezcla monomérica que comprende 40 a 70% en peso de acrilato de 2-etilhexilo, 20 a 40% en peso de acrilato

ES 2 344 652 T3

de etilo, 5 a 15% en peso de acetato de vinilo, 0 a 8% en peso de estireno y 2 a 5% en peso de uno o más monómeros que portan al menos un grupo carboxílico;

- 0,05 a 30 partes en peso, de manera preferida 0,1 a 15,5 partes en peso, de un sistema reticulante que puede incorporarse en la fase acuosa; y
- 0 a 5 partes en peso de uno o más agentes antienviejecimiento, bajo condiciones que permiten que se obtenga una capa adhesiva recubierta, que tiene un espesor de entre 5 y 30 micras y un contenido de humedad residual de entre 0,001 y 1% en peso.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** por que el paso de secado durante el procedimiento de recubrimiento, se lleva a cabo a una temperatura de entre 50 y 95°C, durante una duración comprendida entre 1 y 30 segundos.

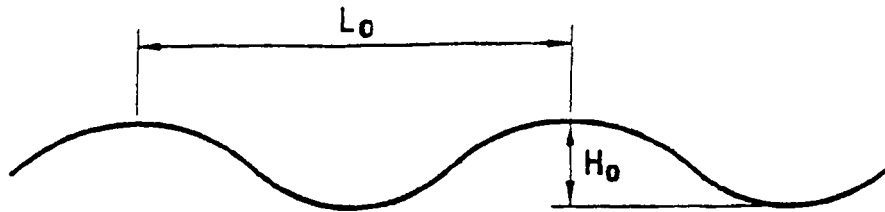


FIG.1

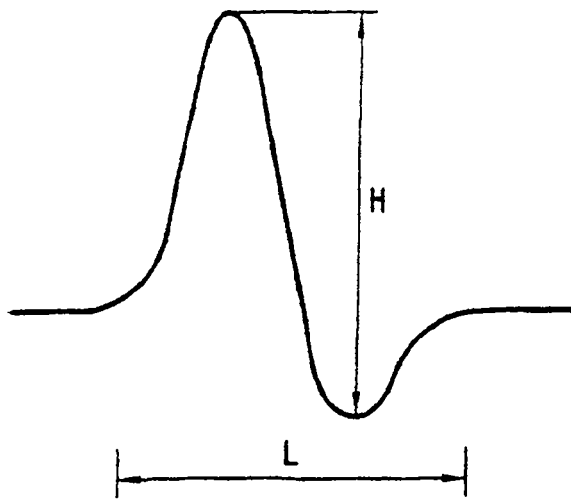


FIG.2