



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 013**

51 Int. Cl.:

C09J 7/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05782571 .3**

96 Fecha de presentación : **09.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1791921**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54

Título: **Método para la fabricación de cintas autoadhesivas de reticulación homogénea sin soporte, en particular cintas adhesivas de transferencia.**

30

Prioridad: **09.09.2004 DE 10 2004 044 086**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2009

73

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

72

Inventor/es: **Zöllner, Stephan;**
Hansen, Sven;
Brandes, Kay y
Speer, Jörg

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 323 013 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 2 323 013 T3

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de cintas autoadhesivas de reticulación homogénea sin soporte, en particular cintas adhesivas de transferencia.

5

La presente invención se refiere a un método para fabricar una cinta autoadhesiva sin soporte o apoyo que pegue por los dos lados conforme a la reivindicación 1, que se pueda emplear especialmente para conseguir una adherencia de larga duración. La cinta autoadhesiva se emplea especialmente como cinta adhesiva de transferencia.

10

Para aplicaciones industriales de la cinta adhesiva se emplean muy frecuentemente cintas autoadhesivas por las dos caras para poder pegar dos materiales. Aquí se establecen diferencias según el tipo de cintas autoadhesivas que pegan por los dos lados y son de una sola capa y las cintas autoadhesivas que pegan por los dos lados y son de varias capas.

15

Las cintas autoadhesivas que pegan por los dos lados y son de una sola capa, las llamadas tiras de transferencia, tienen tal estructura que la capa autoadhesiva contiene fibras o materiales de relleno pero ningún soporte y solamente se puede recubrir de los materiales separadores correspondientes, por ejemplo, papeles separadores siliconizados o láminas de separación. El concepto cinta adhesiva de transferencia procede de la transferencia de la propiedad autoadhesiva a otro material (perfil, espuma, etc.). Las tiras de transferencia se pueden recubrir por un lado o por los dos lados de materiales separadores. A menudo se emplean papeles o láminas separadoras fuertemente siliconizadas diferentes por los dos lados, por lo que la tira de transferencia se encuentra arrollada en un rollo y se puede aplicar sin problemas. Este tipo de cintas adhesivas de transferencia se emplean frecuentemente para lograr que los sustratos más diversos tengan un tipo de adherencia. Esto ocurre, por ejemplo, en el pegado de la tira de transferencia al sustrato. El papel separador se mantiene como recubrimiento de la capa autoadhesiva en el producto.

25

Las tiras de transferencia se fabrican frecuentemente a partir de la solución. Esta tira suele ser relativamente delgada ya que en las aplicaciones de mucha masa las capas pueden ser burbujeadas. Se sabe que los métodos de revestimiento convencionales para la fabricación de capas autoadhesivas de un grosor superior a $100\ \mu\text{m}$, en particular superior a $200\ \mu\text{m}$, son problemáticas. De manera que en el secado de capas autoadhesivas gruesas, a base de agua o que contienen disolventes, se forman burbujas de disolvente, de manera que las propiedades ópticas y técnicas de adherencia de la capa autoadhesiva secada se ven perjudicadas. Por lo tanto con el incremento de la cantidad de sustancia adhesiva aplicada se reduce la velocidad de revestimiento, lo que hace que sean poco rentables los productos fabricados de este modo.

30

Los escritos US 2003/0017332 A y US 5.648.425 A describen un método para la fabricación de capas adhesivas de acrilato, en las cuales la masa de acrilato reticulante se recubre de la solución. Las capas adhesivas de acrilato pueden ser reticuladas térmicamente. Sin embargo, no se ha descrito un tratamiento de la masa en fusión.

35

En especial para la fabricación de una tira de transferencia más gruesa son una ventaja los métodos sin disolvente. Por lo que se ha desarrollado el proceso tecnológico para la fabricación y el revestimiento de composiciones autoadhesivas. En la industria tienen una importancia cada día mayor los métodos de fusión en caliente (hotmelt) con una técnica de revestimiento libre de disolvente para la fabricación de composición autoadhesivas. Este desarrollo se ha visto forzado por unas bases de tipo ambiental cada día más estrictas y por unos precios de los disolventes muy elevados. Por ese motivo un objetivo del desarrollo será eliminar el disolvente lo antes posible del proceso de acabado para cintas autoadhesivas. Además con ello se evita el problema de la formación de burbujas y otras irregularidades en los revestimientos. La tecnología Hotmelt tiene la ventaja de que se puede revestir a unas velocidades de revestimiento muy altas.

40

Fundamentalmente se puede utilizar cualquier material adherente como composición adhesiva de una tira de transferencia. A menudo se emplean composiciones a base de caucho natural, caucho sintético, poliuretano o poliacrilato. En lo que se refiere a la tecnología Hotmelt se prefieren composiciones a base de copolímeros de bloque de estireno, puesto que se pueden revestir de forma rápida y eficaz. Los revestimientos a base de copolímeros de bloque de estireno no presentan ningún perfil de reticulación a través de la capa. El inconveniente de los revestimientos de composiciones adhesivas a base de copolímeros de bloque de estireno, como SIS, SBS, SEBS o SEPS es su escasa resistencia al envejecimiento y a la radiación UV. Es realmente un inconveniente de la tira de transferencia a base de copolímeros de bloque de estireno su baja resistencia al calor. Por encima de unos $70\text{-}90^\circ\text{C}$, según la fórmula, las composiciones se ablanda, y las adherencias fallan. Las composiciones desarrolladas hasta el momento a base de copolímeros de bloque de acrilato son claramente resistentes al envejecimiento. Además con ellas es posible un revestimiento adherente transparente, claro como el agua. Puesto que solamente son reticuladas físicamente a través de los dominios del estireno o del metilmetacrilato, estos sistemas se ablandan tan pronto como la temperatura de aplicación excede la temperatura de reblandecimiento del dominio. Ambos sistemas no son adecuados para aplicaciones a altas temperaturas.

45

Para aplicaciones industriales de elevado valor se prefieren los poliacrilatos reticulados, puesto que estos son transparentes como el agua y estables a las inclemencias ambientales. Además los poliacrilatos debido a su base polimérica saturada son muy resistentes al envejecimiento, insensibles frente a cambios debido a la radiación con rayos UV o bien de tipo solar, estables frente a la ozonólisis y adherentes según la composición de los comonomeros. A menudo no se necesita una mezcla con componentes capaces de migrar como las resinas y los plastificantes. Los poliacrilatos reticulados son muy resistentes frente a la carga por cizallamiento incluso a elevadas temperaturas.

ES 2 323 013 T3

A nivel técnico las tiras de transferencia basadas en acrilatos libres de disolvente se fabrican frecuentemente por medio de un método de radiación química. Así por ejemplo, las tiras de transferencia pueden ser fabricadas por ejemplo, por prepolimerización de rayos UV o por reticulación por rayos UV de los adhesivos termofundibles adherentes. Todos estos productos presentan un gradiente de reticulación.

5

La patente DE 43 03 183 A1 describe un método para fabricar capas adhesivas gruesas, en especial, para preparar artículos adhesivos de alto rendimiento autoadhesivo. Se mezcla y se engruesa una mezcla de monómeros de partida que se va a polimerizar por medio de rayos UV con un polimerizado sin disolvente capaz de una fotopolimerización saturada. Luego esta mezcla se aplica sobre un soporte de base adhesiva y se irradia con rayos UV. El inconveniente es la utilización de fotoiniciadores monopolimerizados o complementarios ya que las capas se pueden amarillar y al ser expuestas a rayos UV antes de su utilización pueden experimentar alteraciones claras de sus propiedades adherentes. Luego se debe realizar un esfuerzo notable, por ejemplo mediante envases impermeables a los rayos UV, para que el cliente reciba una potencia adherente uniformemente elevada. Además existe el peligro en la adherencia a sustratos transparentes a los rayos UV, por ejemplo, vidrio de ventana o superficies de plástico transparentes, que las capas que contienen fotoiniciadores se reticulen. Por tanto inicialmente la resistencia a la adherencia aumenta pero luego debido a una nueva reticulación de las capas estas se resquebrajan. Esto conduce a un fallo a corto o a largo plazo de la adherencia, es particular debido a la carga por cizallamiento.

En todas las capas reticuladas por rayos, en particular por rayos UV, existe un perfil de reticulación a través de la capa más o menos pronunciado. Respecto a la fuente de irradiación la capa reticulada por rayos UV es siempre más intensamente reticulada que la que se encuentra en el lado opuesto a la fuente de irradiación de rayos UV. El grado del perfil de reticulación depende, por ejemplo, del grosor de la capa, de la longitud de onda del fotoiniciador empleado y también de la longitud de onda de la radiación emitida de la fuente de rayos UV.

En la DE 198 46 902 A1 y en la DE 101 63 545 A1 se ha propuesto disminuir el perfil de reticulación resultante mediante rayos UV o bien rayos de electrones ESH por ambos lados y reticular de forma casi homogénea las capas adhesivas de acrilato reticulables por rayos UV especialmente gruesas. En general estas capas así fabricadas presentan un perfil de reticulación; además este método es muy costoso.

Las capas reticuladas por rayos de electrones ESH presentan siempre un perfil de reticulación según el grosor de capa y el material. Incluso en estas no es posible el ajuste exacto de la reticulación. La reticulación por ESH transcurre sin la adición de fotoiniciadores, de manera que se remedia alguno pero no todos los inconvenientes, en comparación con las capas irradiadas con rayos UV. Dependiendo de la tensión del acelerador y del grosor del material que va a ser irradiado, puede variar el grosor de la capa irradiada. Los grosores de capa por encima de unos 500 μm , en particular cuando se rellenan con materiales de relleno inorgánicos como por ejemplo bolas de vidrio, no pueden ser irradiados de un modo económico, por lo que resulta que el grosor de capa de la capa autoadhesiva de las cintas autoadhesivas se encuentra limitado.

Desde hace algún tiempo se comercializan adhesivos termofundibles adherentes reticulables por rayos UV bajo el nombre comercial de acResin[®]. Estas composiciones pueden ser bien revestidas debido a su relativamente bajo peso molecular medio (M_w aprox. 200.000-300.000 g/mol) y seguidamente son reticuladas por la radiación UV. En general el inconveniente es la no homogeneidad de la reticulación debido a un perfil de dosis, además de una eficacia escasa en las masas de acrilatos modificadas por las resinas y de un límite en el grosor de capa a menos de 100 μm , lo que excluye su utilización para sectores esenciales de cintas adhesivas industriales.

45

A nivel técnico las tiras de transferencia se fabrican también a través de un proceso de polimerización de rayos UV de dos etapas, que presenta unos inconvenientes determinantes. En este proceso, una mezcla a base de monómeros de acrilato se polimeriza previamente del orden de un 10-20% de la reacción en una primera etapa en un reactor, en presencia de un fotoiniciador a través de la irradiación por rayos UV. Alternativamente este "jarabe acrílico" se puede obtener también a través de una polimerización radical libre iniciada térmicamente. En una segunda etapa este jarabe acrílico, al que se han añadido en caso de necesidad fotoiniciadores, materiales de relleno, bolitas huecas de vidrio y reticulantes, se aplica entre láminas permeables a los rayos UV con un recubrimiento antiadhesivo, y por medio de una nueva irradiación se polimeriza y al mismo tiempo se reticula.

Especialmente la fabricación de capas viscoelásticas "más gruesas" debe realizarse en muchos casos sin oxígeno. La composición se protege mediante un recubrimiento con un material laminado. Las láminas de PE y PP que se emplean con esta finalidad se deforman en unas condiciones de reacción de la reticulación (en la polimerización iniciada por rayos UV se elimina el calor de reacción, que puede deformar la lámina que no resiste cambios de temperatura) y por tanto no son apropiadas. Las láminas permeables a los rayos UV como las PET son resistentes al calor; en general aquí se debe añadir a la composición un fotoiniciador que reaccione lentamente para que tenga lugar la reacción. Por ello estas capas tienden a una posreticulación bajo la luz UV o solar. Con ello se pierde la ventaja del poliácrlato, específica del material, mediante este método. Además el inconveniente es que no se pueden emplear los materiales de relleno no transparentes a los rayos UV. En estos productos queda también un elevado porcentaje de monómero residual. Una posible reducción del monómero residual mediante la reducción de la velocidad de revestimiento o bien debido a un secado intensivo resulta poco económica. El espesor de capa máximo que se consigue depende mucho de la longitud de onda del fotoiniciador empleado. Se fabrican capas de hasta 1 mm, en general con los inconvenientes anteriormente mencionados. En la práctica no se pueden conseguir capas más gruesas.

65

ES 2 323 013 T3

Las tiras de transferencia que se han fabricado por medio de una polimerización de rayos UV de dos etapas, presentan un perfil de reticulación a través de la capa.

5 La WO2004050784A publica un método para la fabricación de adhesivos termofundibles adherentes de poliacrilato con una reticulación térmica adicional. Este documento revela un revestimiento a partir de una solución pero menciona también una aplicación de una masa de fusión.

10 La EP 1 293 547 A informa sobre la adición de un reticulante térmico, aquí por ejemplo los isocianatos bi- o multifuncionales, al Hotmelt de acrilato. No se da ninguna otra especificación del reticulante térmico. Se ha propuesto añadir aditivos, que se han añadido al Hotmelt, al mismo aparato o bien a otra extrusora, en la cual se realizan las etapas de trabajo anteriores. No se estudia la calidad, en particular la homogeneidad de las capas de masa autoadhesiva finalmente resultantes, las cuales en los ejemplos planteados en este documento son todas reticuladas por radiación química.

15 El inconveniente de la tira de transferencia que presenta un perfil de reticulación a través de la capa es su insuficiente capacidad para distribuir las tensiones de forma homogénea. Un lado está siempre sobre- o subreticulado. Un equilibrio exacto entre las propiedades adhesivas y cohesivas no se consigue nunca para toda la capa, sino que solamente para una pequeña parte de la misma.

20 El cometido de la invención es por tanto superar o vencer los inconvenientes de la técnica actual y ofrecer un método nuevo para la fabricación de tiras de transferencia, a través del cual las tiras no presenten ningún perfil de reticulación a través de la capa.

25 Este cometido se resuelve mediante un método para la fabricación de una cinta autoadhesiva que pegue por los dos lados conforme a la reivindicación 1 con como mínimo una capa de un adhesivo termofundible de acrilato libre de fotoiniciadores, de manera que la capa de adhesivo termofundible de acrilato presente una reticulación homogénea, es decir, no presente ningún perfil de reticulación a través de la capa.

30 La cinta autoadhesiva se obtiene de manera que a un copolímero de poliacrilato (a continuación conocido simplemente como "poliacrilato") a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico en la masa de fusión se añade al menos un reticulante térmico, de forma que el poliacrilato previsto con el reticulante es transportado a una unidad de revestimiento, y allí se recubre de un material soporte temporal. La reticulación del poliacrilato tiene lugar preferiblemente sobre el soporte. Según la invención una parte del éster de ácido acrílico y/o del éster de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios. Además conforme a la invención, antes del revestimiento el reticulante térmico se coloca en una extrusora.

35 De acuerdo con la invención el reticulante es un isocianato trimerizado. Se prefiere que los isocianatos trimerizados sean isocianatos alifáticos o bien isocianatos desactivados con aminas.

40 La cinta adhesiva reticulada térmicamente, fabricada según la invención es una cinta autoadhesiva sin soporte permanente, que presenta al menos una capa de un adhesivo termofundible de acrilato reticulado libre de fotoiniciador. Se prefiere especialmente la capa de adhesivo termofundible de acrilato que reviste un soporte temporal, en particular un material que se despega. Por "reticulación homogénea" se entiende que la capa de adhesivo termofundible de acrilato no presenta ningún perfil de reticulación a través de la capa. La reticulación térmica es especialmente apropiada para facilitar un proceso homogéneo de reticulación a través de la capa.

45 Como soporte temporal (o bien material de soporte temporal) se conocen aquellos soportes (o bien materiales) que están presentes en el proceso de fabricación, transporte y/o almacenamiento pero que se eliminan en el propio proceso de adherencia del sustrato que va a ser adherido.

50 Contrariamente a ellos existen los soportes permanentes. Estos soportes se encuentran incorporados a la cinta autoadhesiva como un componente fijo y se mantienen también en el proceso de adherencia como componente de la cinta adhesiva.

55 En una configuración preferida de la cinta autoadhesiva ésta presenta una capa de adhesivo termofundible adherente de acrilato (estructura de una capa).

60 La cinta autoadhesiva con al menos una capa adhesiva termofundible adherente reticulada de forma homogénea no presenta ninguna limitación en cuanto al grosor de capa según el proceso, en comparación con los sistemas reticulados por rayos UV y ESH. Las configuraciones preferidas de la cinta autoadhesiva fabricada conforme a la invención presentan grosores de capa del adhesivo termofundible de acrilato entre 50 y 5000 μm , en particular entre 100 y 2000 μm . También son posibles grosores distintos de estos; especialmente la cinta autoadhesiva fabricada según la invención puede ser muy gruesa.

65 La cinta adhesiva fabricada conforme a la invención puede estar rellena, espumada, ser modificada con alguna resina o bien estar vacía.

Para la espumación es preferible que a la composición adhesiva de acrilato se añadan, por ejemplo, bolitas de vidrio, bolitas huecas de vidrio o microglobos expandibles.

ES 2 323 013 T3

En las distintas configuraciones de la cinta autoadhesiva se puede combinar las características de cada una de las configuraciones de la invención mencionadas.

5 En otra configuración preferida, la reticulación se realiza por medio de puntos de reticulación que se forman predominantemente sobre unidades de uretano. Estos son el resultado de una reacción de reticulación de isocianatos con unidades hidroxilo primarias y se obtienen como consecuencia de una forma de proceder preferida, que facilita la reticulación térmica de las composiciones adhesivas.

10 Como reticulantes térmicos los isocianatos apropiados son los derivados trimerizados del MDI [4,4-metilendi (fenilisocianato)], HDI [hexametilendiisocianato, 1,6-hexilendiisocianato] y/o IPDI [Isoforondiisocianato, 5-isocianato-1, isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano], por ejemplo los tipos Desmodur® N3600 y XP2410 (BAYER AG; poliiisocianatos alifáticos, trimerizados de HDI poco viscosos). También es muy adecuada la dispersión desactivada superficialmente del IPDI BLUEJ 339® trimerizado micronizado, ahora HF9® (BAYER AG).

15 Pero también son esencialmente adecuados para la reticulación otros isocianatos como el Desmodur VL 50 (poliiisocianato en base MDI, Bayer AG), Basonat F200WD (poliiisocianato alifático, BASF AG), Basonat HW100 (isocianato polifuncional emulsionable en agua de base HDI, BASF AG), Basonat HA 300 (poliiisocianato modificado por el alofanato de isocianurato, base HDI, BASF) o bien Bayhydur VPLS2150/1 (IPDI modificado por un hidrófilo, Bayer AG), siendo esta lista no definitiva.

20 Como reticulante térmico se intenta emplear el isocianato trimerizado, en un 0,1 hasta 5% en peso, preferiblemente en un 0,2 hasta un 1% en peso respecto al poliácrilato.

25 En un desarrollo posterior del método conforme a la invención la temperatura del poliácrilato al añadirle el reticulante térmico se sitúa entre 60°C y 120°C, en particular entre 70°C y 100°C.

Al añadir el reticulante térmico es preferible que el contenido en monómero residual de poliácrilato no exceda el 1% en peso, en particular no sea superior al 0,3% en peso, respecto al poliácrilato.

30 El porcentaje de grupos hidroxilo primarios que contienen éster de ácido acrílico y/o metacrílico es de hasta un 25% en peso respecto al poliácrilato.

35 Es preferible que el contenido en disolvente residual en el poliácrilato tras la concentración y adición del reticulante térmico no sea superior al 1% en peso, en particular no supere el 0,3% en peso respecto al poliácrilato.

En el caso de copolímeros de acrilato funcionalizados que contienen un ácido acrílico polimerizado, la velocidad de reacción de la reacción de reticulación es más rápida. Aquí tiene lugar un proceso estable con isocianatos alifáticos más lentos o bien emulsiones de isocianato desactivadas superficialmente.

40 Para la cinta autoadhesiva se emplea preferiblemente un poliácrilato, al que se le puede atribuir la mezcla de educto siguiente:

a1) Ester de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico de la fórmula siguiente



donde $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ o bien CH_3 y R^{II} es una cadena de alquilo con 1 hasta 20 átomos de C, con un porcentaje del 65-99% en peso,

50 a2) Acrilatos y/o metacrilatos, cuyo componente alcohólico contiene al menos un grupo hidroxilo primario y/o compuesto de vinilo copolimerizables con acrilatos, que contienen al menos un grupo hidroxilo primario, con un porcentaje del 1 hasta el 20% en peso,

55 a3) y, siempre que los porcentajes de a1) y a2) no lleguen al 100% en peso, monómeros insaturados olefínicos con grupos funcionales, con un porcentaje del 0 hasta el 15% en peso.

60 Se eligen preferiblemente los monómeros de manera que los polímeros resultantes presenten una temperatura de transición vítrea T_G de -50°C hasta +10°C, en el sentido de una temperatura de transición vítrea dinámica para los sistemas amorfos y de la temperatura de fusión para los sistemas semicristalinos, que puedan ser determinadas a través de un análisis mecánico dinámico (DMA) a frecuencias bajas.

65 Para lograr una temperatura de transición vítrea preferida de los polímeros entre -50°C y +10°C se analizan preferiblemente los monómeros mencionados con anterioridad y la composición de la mezcla monomérica se elige de manera que según una ecuación (G1) en analogía a la ecuación Fox (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1(1956) 123), se obtenga el valor deseado de T_G para el polímero

ES 2 323 013 T3

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

5 Aquí n representa la cifra sobre los monómeros empleados, w_n el porcentaje en masa del correspondiente monómero n (% en peso) y $T_{G,n}$ la temperatura de transición vítrea respectiva del homopolímero de los monómeros respectivos n en K.

10 En una forma de proceder muy preferida se emplean para a1) monómeros de acrílo o metacrilo, que constan de un éster de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 1 hasta 20 átomos de C, englobando preferiblemente 4 hasta 9 átomos de C. Los ejemplos específicos sin querer limitar esta lista son el metacrilato, metilmetacrilato, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados, como, por ejemplo, el acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocitilo, metacrilato de isoocitilo. Otras clases de compuestos empleadas para a1) son los acrilatos o metacrilatos monofuncionales de alcoholes cicloalquilo conectados por un puente que constan de al menos 6 átomos de C. Los alcoholes cicloalquilo pueden ser sustituidos, por ejemplo, por grupos C-1-6-alquilo, átomos halógenos o grupos ciano. Los ejemplos específicos son el ciclohexilmetacrilato, isobornilacrilato, isobornilmetacrilato y 3,5-dimetiladamantil acrilato.

20 En una forma de proceder especialmente preferida se emplean monómeros a2) que contienen grupos hidroxilo, preferiblemente grupos hidroxilo primarios. El ejemplo para el a2) son el acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroximetilo, 4-hidroxiestireno, alcohol alquilo, siendo esta una lista no definitiva.

25 Los monómeros para a3) son monómeros insaturados olefínicos con grupos funcionales como grupos de ácido carboxílico, grupos de anhídridos de ácidos, grupos de ácido fosfónico, grupos amida, imida o amino, grupos de isocianatos, grupos epoxi o grupos tiol. Ejemplos de a3) son el ácido acrílico o metacrílico, el anhídrido de ácido maleico, el anhídrido de ácido itacónico, el ácido itacónico, metacrilato de gliceridilo, metacrilato de glicerilo, ácido acético de vinilo, ácido beta-acriloiloxipropiónico, ácido tricloracrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico de acrilonitrilo, amidas N,N-dialquilsustituidas, como por ejemplo, la N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetilmetacrilamida, N-tert.-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, lactama de N-vinilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, N-metilolmetacrilamida, N-(butoximetil) metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, siendo esta lista no definitiva.

35 En el método conforme a la invención para la fabricación de poliacrilatos reticulados se prefieren los reticulantes reactivos al poliacrilato que se va a reticular mientras se mantiene un control exacto de tiempo y temperatura. La masa es transportada a una unidad de revestimiento y se transfiere a un soporte, preferiblemente por medio de un revestimiento de 2 rodillos, de varios rodillos o bien de una boquilla.

40 El tiempo después de la dosificación del sistema de reticulación en la máquina hasta su dispersión sobre un soporte se conoce como tiempo de elaboración. Durante este tiempo la composición adhesiva ahora reticulada y libre de gel se puede revestir con un retículo bueno desde el punto de vista óptico. La reticulación se realiza luego principalmente después del revestimiento en unas condiciones suaves, que no dañan ni el soporte ni el revestimiento, en particular, sin la influencia de la radiación actínica (como la radiación UV o de los rayos de electrones).

45 A continuación se presentan algunas etapas del método preferidas conforme a la invención, que se pueden emplear individualmente o en combinación para conseguir una mejora de la evolución del método.

50 Para las cintas autoadhesivas fabricadas conforme a la invención, en particular las cintas adhesivas de transferencia, los poliacrilatos que se han fabricado mediante la polimerización de la emulsión, de la solución o de todo el conjunto son especialmente apropiados, y estos mismos luego se han concentrado, especialmente en el caso de que contengan componentes volátiles. Se prefieren los poliacrilatos, que se han fabricado por polimerización de la solución y seguidamente se ha concentrado en una extrusora de desgasificación, análogamente a la descripción de la patente DE 10221402.6, página 3, filas 22-68. Los poliacrilatos tienen un peso molecular medio M_w de cómo mínimo 300.000 g/mol hasta un máximo de 1.500.000 g/mol. La determinación del peso molecular se realiza por medio de cromatografía de exclusión de tamaño o bien de permeación en gel (GPC) o bien por medio de la espectrometría de masa con desorción/ionización inducida por láser y asistida por una matriz (MALDI-MS). Los poliacrilatos contienen al menos un comonómero, el cual contiene uno o varios grupos hidroxilo primarios. Puede ser preferible realizar la polimerización en presencia de reguladores de la polimerización como los tioles, compuestos halogenados y en especial los alcoholes (isopropanol), para ajustar el peso molecular medio M_w deseado.

60 El periodo de polimerización oscila - según la temperatura y el volumen - entre 2 y 72 horas.

65 Para el método conforme a la invención son especialmente apropiados los poliacrilatos que tienen una distribución del peso molecular estrecha (polidispersidad < 4). Estas masas o composiciones son especialmente resistentes al corte si tras la reticulación su peso molecular es relativamente bajo. Puesto que en el caso de un poliacrilato de distribución

ES 2 323 013 T3

estrecha en comparación con un poliacrilato distribuido de forma normal para un nivel de cohesión similar se requiere un peso molecular bajo, la viscosidad y las temperaturas del proceso se reducen. De esta forma un poliacrilato de distribución estrecha facilita un tiempo de elaboración especialmente largo.

5 Los poliacrilatos de distribución estrecha pueden ser fabricados mediante la polimerización aniónica o bien por los métodos de polimerización radical controlada, siendo estos últimos los más apropiados. En US 6.765.078 B2 y en DE 100 36 901 A1 o bien US 2004/0092685 A1 se han descrito unos ejemplos. También la Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) se puede emplear preferiblemente para la síntesis de poliacrilatos de distribución estrecha, donde como iniciador se prefiere el halogenuro monofuncional o difuncional secundario o terciario y para
10 la abstracción del halogenuro se emplean complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). Las distintas posibilidades de la ATRP se describen además en los documentos US 5.945.491 A, US 5.854.364 A y US 5.789.487 A.

15 Para las cintas autoadhesivas fabricadas conforme a la invención se pueden monopolimerizar también macromonómeros en el poliacrilato. Especialmente apropiados son los macromonómeros como los descritos en EP 1 361 260 A1, por ejemplo, el metacrilato de 2-poliestirenetilo con un peso molecular M_w de 13.000 g/mol. Las cintas autoadhesivas a base de la mezcla hotmelt de acrilato reticulada térmicamente modificada por un macromonómero se caracterizan por una buena capacidad de revestimiento y por una elevada cohesión.

20 De forma opcional se pueden añadir resinas adherentes al poliacrilato en la masa fundida o incluso antes de la concentración a la solución. Como resinas adherentes se pueden emplear todas las resinas adherentes descritas en la literatura y bien conocidas. Podemos mencionar las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales, las resinas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Las resinas de terpeno y las resinas de terpeno fenol así como las de C_5 y C_9 , y otras resinas de hidrocarburos. Se
25 pueden emplear cualquier combinación de estas y otras resinas para ajustar según se desee las propiedades de la masa adhesiva resultante. Son especialmente preferidas todas las resinas compatibles (solubles) con el poliacrilato correspondiente, en particular, las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenados, resinas de hidrocarburos funcionales así como resinas naturales. Una resina de terpenofenol preferida es, por ejemplo, la Dertophene T 110, un derivado de colofonia
30 hidrogenado preferido es el Foral 85.

Además también se pueden añadir de forma opcional materiales de relleno, colorantes y pigmentos en forma granulada y en polvo, e incluso también sustancias abrasivas y de refuerzo, como, por ejemplo, creta ($CaCO_3$), dióxido de titanio, óxido de zinc y hollín. Se pueden emplear diferentes formas de creta como material de relleno, donde
35 se prefiere especialmente la creta-Mikrosöhl (Fa. Söhlde). Las propiedades técnicas adhesivas prácticamente no se modifican al añadir material de relleno en las proporciones preferidas hasta del orden del 20% en peso (resistencia al cizallamiento a temp. ambiente, fuerza de adherencia rápida al acero y PE) Se emplean preferiblemente distintos materiales de relleno orgánicos como las distintas bolitas de plástico.

40 También se pueden añadir materiales de relleno difícilmente inflamables como por ejemplo el polifosfato de amonio, materiales de relleno conductores eléctricamente, como por ejemplo, las fibras de carbono, el negro de humo y/o las bolitas revestidas de plata, además de aditivos ferromagnéticos, como por ejemplo, óxido de hierro (III), medios protectores del envejecimiento, medios fotoprotectores, medios protectores del ozono antes o después de la concentración del poliacrilato.

45 Es opcional el empleo de plastificantes convencionales. Como plastificantes se pueden añadir poliacrilatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos o polifosfatos.

50 La adición e incorporación de un sistema de reticulación reactivo térmicamente a la matriz de poliacrilato se realiza en una extrusora, a un conjunto de máquinas que trabajan de forma continuada. Estas máquinas se han concebido de manera que con una buena mezcla y un aporte mínimo de energía de cizallamiento se garantiza un tiempo de tratamiento de la masa tras la dosificación del sistema de reticulación. Preferiblemente estas máquinas son un extrusionador o extrusora de dos hélices y/o una extrusora laminadora planetaria. También es preferible atemperar y/o refrigerar las hélices de la extrusora.

55 La adición de reticulante se realiza en uno o varios lugares de la máquina, preferiblemente en las zonas libres de presión. También es una ventaja que las sustancias reticulantes reactivas se añadan al poliacrilato muy trituradas, por ejemplo en forma de aerosol, en finas gotas o bien diluidas en un diluyente adecuado como un plastificante tolerable por los polímeros.

60 Si la composición adhesiva termofundible resultante se debe añadir al poliacrilato es importante y preferible realizarlo antes de la adición del reticulante térmico, de las bolitas de vidrio o de los microglobos expandidos. En caso de utilizar microglobos expandidos se activará la masa o bien la capa ya moldeada de un modo adecuado aportando calor.

65 En otra etapa del proceso que se pueda realizar adicionalmente a la adición de las sustancias mencionadas e independientemente de la misma, se puede espumar la masa adhesiva introduciendo gases comprimidos como dióxido de carbono, aire o nitrógeno. También es importante que las capas espumadas sean alisadas después de la espumación por medio de rodillos o papeles o láminas de separación.

ES 2 323 013 T3

El poliacrilato previsto con el reticulante es transportado a una unidad de revestimiento, preferiblemente con una extrusora, y más preferiblemente con una extrusora de mezcla, en la que ya se ha dispuesto el reticulante y ha tenido lugar la concentración del poliacrilato; véase aquí la representación esquemática de la figura 1; en la que 1: entrada de poliacrilato, 2: adición de reticulante, 3: extrusora, RW: rodillo rascador; BW: rodillo de revestimiento.

Resulta preferible según la invención efectuar la concentración del poliacrilato, la adición del reticulante y la mezcla y el transporte de toda la masa en una única extrusora, para que se obtenga la composición autoadhesiva mezclada con el reticulante, el material de relleno, la resina, libre de disolvente, todo ello bien mezclado a la salida de la extrusora sin la necesidad de otra etapa de producción y se pueda realizar el revestimiento.

El revestimiento de la masa autoadhesiva se realiza preferiblemente con laminadores, conocidos también por el nombre de calandria de revestimiento. Las calandrias pueden disponer de dos, tres o más rodillos. A continuación se describen distintas formas de trabajo adecuadas. La invención no se encuentra limitada en ningún momento por el método de revestimiento.

Variante A

Laminador de dos rodillos (fig. 2)

Una calandria de dos rodillos (véase fig. 2) sirve especialmente para la fabricación de cintas adhesivas con grosores de capa entre 5 y 5000 μm para velocidades de revestimiento bajas y moderadas de 1 m/min hasta 50 m/min.

Los dos rodillos (W1) y (W2) se disponen de manera que forman una grieta o abertura en la que se coloca la masa autoadhesiva (3) por ejemplo con una boquilla distribuidora (1). El primer rodillo (BW) (“rodillo de revestimiento”) conduce el soporte temporal (2) sobre el que se debe aplicar la masa autoadhesiva (3). El segundo rodillo (RW) (“rodillo rasqueta”) lleva un soporte auxiliar (5) dotado de un material antiadhesivo y presiona por medio del soporte auxiliar la masa adhesiva, de manera que ésta va recubriendo el soporte temporal (2) formando una capa (4). En la posición (6) el soporte auxiliar (5) es liberado de la capa de masa autoadhesiva (4). La cinta adhesiva (6) que consta de la capa de masa adhesiva (4) sobre el soporte temporal (2) sale de la instalación de revestimiento. Para grosores de capa de hasta 500 μm se puede prescindir del soporte auxiliar (5) de manera que la masa adhesiva (3) tenga un contacto directo con el cilindro rasqueta (RW).

Como materiales para el soporte temporal (2) se pueden emplear prácticamente todos los materiales utilizados en la fabricación de cintas adhesivas, así por ejemplo, láminas termoplásticas de PE, PP, PET, papeles, tejidos y otros tipos de soportes dotados de material antiadhesivo. Las temperaturas de la superficie de los rodillos oscilan entre 25 y 200°C, preferiblemente entre 60 y 150°C y muy especialmente entre 80°C y 120°C. Como superficies para ambos cilindros de calandria son especialmente apropiados los materiales como el acero, acero cromado, acero inoxidable, plásticos, silicona, cerámicas así como combinaciones posibles de los materiales mencionados.

Cuando se deben recubrir grosores de capa de hasta 500 μm y se prescinde del soporte auxiliar (5), es preferible que el rodillo rasqueta (RW) tenga una superficie antiadhesiva. Dicha superficie se puede lograr con el material con la denominación PALLAS SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Alemania o del material con la denominación AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania. En el caso de estas superficies se trata de materiales de metal-cerámica-silicona que tienen buenas propiedades antiadhesivas y al mismo tiempo una resistencia elevada en unas condiciones del proceso determinadas.

Variante B

Calandria de tres rodillos (fig. 3)

Los sistemas de varios rodillos son especialmente preferidos para el revestimiento. La figura 3 muestra el principio de la máquina de laminación de tres rodillos: A través de una boquilla de distribución (1) la composición adhesiva (3) es volcada en una hendidura formada por un primer rodillo (UW) “rodillo de transición” y un rodillo rasqueta (RW). La composición autoadhesiva se deposita momentáneamente sobre el rodillo de transición y pasa de este a un tercer rodillo (FW) “rodillo guía”, que transporta el material soporte temporal (2) a la capa autoadhesiva. Al pasar por la hendidura formada entre el rodillo de transición UW y el rodillo guía FW, la capa de masa adhesiva (4) de la superficie del rodillo de transición se deposita sobre el material soporte temporal (2) y sale como cinta adhesiva (6) de la instalación de revestimiento.

Las direcciones de giro de cada uno de los rodillos se representan en la figura con las flechas correspondientes.

Al técnico le sorprende mucho el hecho de que las composiciones adhesivas a base de poliacrilato, sin disolvente, mezcladas en parte con una resina adhesiva, puedan ser revestidas por medio de una calandria de tres cilindros y ciertamente sorprende también que esto se pueda realizar sobre materiales soporte antiadherentes como papeles y láminas de separación. Sería de esperar que la masa adhesiva tras abandonar la boquilla distribuidora se quedara al menos parcialmente en el rodillo rasqueta (RW), y no fuera transferida como una película de masa autoadhesiva

ES 2 323 013 T3

homogénea al rodillo de transición (UW). Además no se podría suponer que la composición autoadhesiva moldeada sobre el rodillo de transición (UW) pueda ser transferida al material soporte con un revestimiento homogéneo desde el punto de vista óptico. Y sería también difícil suponer que la película de masa adhesiva se quedara sobre el rodillo de transición o bien pasara al soporte pero de forma incompleta. Sorprendentemente a pesar de todo esto se fabrican
5 unas cintas adhesivas con una buena imagen de revestimiento, es decir, con una superficie homogénea desde el punto de vista óptico.

Se consiguen unos resultados especialmente buenos empleando los rodillos de calandria que disponen de superficies antiadherentes. Distintos tipos de revestimientos superficiales antiadherentes se pueden emplear para los cilindros
10 de calandria. Por ejemplo, los especialmente adecuados son los ya mencionados materiales PALLAS SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH, Alemania o el material con la denominación AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES.

Debido a las elevadas presiones que aparecen en las hendiduras de los rodillos, y a las velocidades de diferencia de
15 cada uno de los rodillos, aparecen revestimientos de silicona o de TEFLON[®] que pueden encontrarse dañados desde el punto de vista mecánico o bien pueden haber perdido propiedades antiadherentes.

Con la calandria de revestimiento de 3 rodillos descrita se pueden revestir composiciones autoadhesivas con gro-
20 sores de capa entre 5 y 300 μm sobre materiales soporte, preferiblemente grosores de capa entre 20 y 250 μm y más preferiblemente grosores entre 50 y 200 μm .

La velocidad de revestimiento que aquí significa la velocidad circunferencial del rodillo guía (FW), que equivale a la velocidad orbital del material de transporte, se puede ajustar preferiblemente entre 1 m/min y 400 m/min, y más preferiblemente entre 10 m/min y 300 m/min. La velocidad circunferencial del rodillo de transición (UW) puede
25 ajustarse preferiblemente al 5% hasta el 110% de la velocidad orbital, preferiblemente al 50% hasta el 110% de la velocidad orbital y muy especialmente al 80% hasta el 110% de la velocidad orbital. La velocidad circunferencial del rodillo rasqueta (RW) puede ajustarse preferiblemente a 0 m/min ("presión estática") hasta un 5% de la velocidad orbital. Además de las velocidades circunferenciales de los cilindros se tienen que ajustar también las separaciones entre los cilindros. Se hace referencia aquí a las distancias del cilindro rasqueta (RW) respecto al cilindro de transición
30 (W2) así como a la distancia del cilindro de transición (W1) respecto al cilindro guía (FW).

Las separaciones entre cilindros se ajustan preferiblemente de manera que se consiguen los grosores de capa anteriormente descritos a las velocidades de las superficies de los rodillos anteriormente descritas.

Las temperaturas de las superficies de los rodillos se ajustan preferiblemente a 40°C hasta 160°C, preferiblemente a
35 a 60°C hasta 140°C y muy especialmente a 80°C hasta 120°C. De este modo los tres rodillos de calandria se ajustan a la misma temperatura, pero también se pueden ajustar distintas temperaturas por rodillo. Las temperaturas de las superficies de los rodillos se han de adaptar a la naturaleza de las superficies de cada uno de los rodillos, a la masa adhesiva que se va a revestir y al soporte que es revestido.
40

Por ejemplo, a continuación se muestra una lista de las superficies de los rodillos más apropiadas:

Rodillo rasqueta (RW)

- 45 - SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania
- AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania
- acero cromado
- 50 - acero, aspereza superficial RZ 10 hasta RZ 35
- TEFLON[®]
- 55 - Silicona

Rodillo de transición (UW)

- 60 - SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania
- AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania

Rodillo guía (FW)

- 65 - Silicona-goma, 60 hasta 80 shore

ES 2 323 013 T3

Variante C

Calandria de cuatro rodillos (sincronismo)(véase fig. 4)

5 En la figura 4 se representa otra instalación de revestimiento favorable. En base a la instalación anteriormente descrita se ha previsto un segundo rodillo de transición (U2W) entre el primer rodillo de transición (U1W) y el rodillo guía (FW). En la separación entre el primer rodillo de transición (U1W) y el segundo rodillo de transición (U2W) se descarga la capa de masa adhesiva (4) del primer rodillo de transición (U1W) y se deposita en el segundo rodillo de transición (U2W). De este segundo rodillo de transición la capa de composición adhesiva (4) es transferida de vuelta al material soporte, tal como se ha descrito en el mecanismo de los tres rodillos. Los rodillos se conmutan pues de forma sincronizada. Compare los sentidos de giro de cada uno de los rodillos visualizados mediante flechas en la figura 4.

15 Con la calandria de revestimiento de cuatro rodillos descrita (accionamiento sincronizado) se pueden revestir - como con el método de tres rodillos descrito como variante B- composiciones adhesivas con grosores de capa entre 5 y 300 μm sobre materiales soporte, preferiblemente con grosores de capa entre 20 y 250 μm y muy especialmente entre 50 y 200 μm . Esta configuración de calandria se elige preferiblemente cuando se deben revestir masas adhesivas con elevada viscosidad o bien cuando se requiere una estructura superficial especialmente lisa de la cinta adhesiva acabada.

20 La velocidad de revestimiento (de nuevo en el sentido de la velocidad circunferencial del rodillo guía (FW) y de la velocidad orbital) puede ajustarse preferiblemente entre 0,5 m/min. y 400 m/min., preferiblemente entre 10 m/min. y 300 m/min.

25 La velocidad circunferencial del rodillo rasqueta (RW) puede también aquí ajustarse a 0 m/min hasta un 5% de la velocidad orbital.

30 La velocidad circunferencial del primer rodillo de transición (U1W) se puede ajustar preferiblemente al 5% hasta el 80% de la velocidad orbital, más preferiblemente al 10% hasta el 50% de la velocidad orbital y especialmente al 20 hasta el 30% de la velocidad orbital.

35 La velocidad circunferencial del segundo rodillo de transición (U2W) se puede ajustar preferiblemente al 10% hasta el 110% de la velocidad orbital, más preferiblemente al 50% hasta el 110% de la velocidad orbital y especialmente al 80 hasta el 110% de la velocidad orbital.

Las separaciones entre rodillos (entre los rodillos AW y U1W, U1W y U2W o bien U2W y FW) se ajustan de nuevo preferiblemente de manera que se consiguen los grosores de capa anteriormente descritos a las velocidades superficiales de los rodillos mencionadas.

40 Las temperaturas de las superficies de los rodillos se ajustan preferiblemente a 40°C hasta 160°C, preferiblemente a 60°C hasta 140°C y muy especialmente a 80°C hasta 120°C. De este modo los cuatro rodillos de calandria se ajustan a la misma temperatura, pero también se pueden ajustar distintas temperaturas por rodillo. Las temperaturas de las superficies de los rodillos se han de adaptar a la naturaleza de las superficies de cada uno de los rodillos, a la masa adhesiva que se va a revestir y al soporte que es revestido.

45 Por ejemplo, a continuación se muestra una lista de las superficies de los rodillos más apropiadas, sin que la invención se encuentre limitada por ello:

Rodillo rasqueta (RW)

- 50 - SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania
- AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania
- acero cromado
- 55 - acero, aspereza superficial RZ 10 hasta RZ 35
- TEFLON®
- 60 - Silicona

Primer rodillo de transición (U1W)

- 65 - AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania

ES 2 323 013 T3

Segundo rodillo de transición (U1W)

- SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania

5

Rodillo guía (FW)

- Silicona-goma, 60 hasta 80 shore

10

Método 4D

Calandria de cuatro cilindros (sincronismo)(véase fig. 5)

15

La figura 5 muestra una calandria de cuatro rodillos asimismo preferida que, sin embargo, es accionada por un mecanismo sincronizado. La variante D se diferencia de la variante C en que la capa de masa adhesiva no es recogida entre el rodillo de transición U1W y el U2W y por tanto no pasa del primer rodillo de transición U1W al segundo rodillo de transición U2W, sino que a través del mismo sentido de giro del primero y del segundo rodillo de transición la masa adhesiva experimenta en el paso del primer al segundo rodillo de transición un cambio de dirección o sentido (en contramarcha). Véase la representación en la figura 5 y en particular los sentidos de giro de los rodillos.

20

Con la calandria de revestimiento de cuatro rodillos aquí descrita se pueden revestir masas autoadhesivas como con la configuración de calandria de cuatro rodillos descrita en el método C. Esta configuración de calandria se caracteriza porque el segundo rodillo de transición U2W presenta un sentido de giro opuesto al del primer rodillo de transición U1W en la separación de rodillos entre ambos rodillos. De este modo es posible fabricar cintas adhesivas con mayores grosores de capa entre 100 y 1000 μm , preferiblemente con grosores de capa entre 200 y 800 μm y muy preferiblemente con grosores de capa entre 300 y 600 μm .

25

La velocidad de revestimiento, refiriéndose aquí a la velocidad circunferencial del rodillo guía FW, puede ajustarse preferiblemente entre 0,5 mm/min y 400 m/min, preferiblemente entre 10 m/min y 3000 m/min.

30

La velocidad circunferencial del rodillo rasqueta (RW) puede también aquí ajustarse a 0 m/min hasta un 5% de la velocidad orbital.

35

La velocidad circunferencial del primer rodillo de transición (U1W) se puede ajustar preferiblemente al 5% hasta el 130% de la velocidad orbital, más preferiblemente al 10% hasta el 50% de la velocidad orbital y especialmente al 20 hasta el 30% de la velocidad orbital.

40

La velocidad circunferencial del segundo rodillo de transición (U2W) se puede ajustar preferiblemente al 10% hasta el 110% de la velocidad orbital, más preferiblemente al 50% hasta el 110% de la velocidad orbital y especialmente al 80 hasta el 110% de la velocidad orbital.

45

También en esta variante las separaciones entre rodillos se pueden ajustar de manera que se consigan los grosores de capa anteriormente descritos a las velocidades superficiales de los rodillos previamente mencionadas.

50

Las temperaturas de las superficies de los rodillos se ajustan preferiblemente a 40°C hasta 160°C, preferiblemente a 60°C hasta 140°C y muy especialmente a 80°C hasta 120°C. De este modo los cuatro rodillos de calandria se ajustan a la misma temperatura, pero también se pueden ajustar distintas temperaturas por rodillo. Las temperaturas de las superficies de los rodillos se han de adaptar a la naturaleza de las superficies de cada uno de los rodillos, a la masa adhesiva que se va a revestir y al soporte que es revestido.

55

Para esta variante D se muestra una lista de las superficies de los rodillos más apropiadas, sin que la invención se encuentre limitada por ello:

60

Rodillo rasqueta (AW)

- SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania
- AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania

65

- acero cromado
- acero, aspereza superficial RZ 10 hasta RZ 35
- TEFLON®
- Silicona

70

ES 2 323 013 T3

Primer rodillo de transición (U1W)

- AST 9984-B de Fa. ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES, Alemania

5

Segundo rodillo de transición (U1W)

- SK-B-012/5 de Fa. PALLAS OBERFLÄCHENTECHNIK GmbH, Alemania

10

Rodillo guía (FW)

- Silicona-goma, 60 hasta 80 shore

15

Directamente tras el revestimiento por medio de los rodillos, en especial en una de las variantes mencionadas, o bien por medio de la boquilla de extrusión la masa adhesiva es reticulada solo ligeramente pero no suficientemente. El revestimiento equivale en este contexto al moldeado de la masa adhesiva sin disolvente, mezclada con el reticulante, en capas finas y a la aplicación sobre un material soporte temporal. El tiempo de tratamiento es de 3-30 minutos, preferiblemente de 5-20 minutos, en especial de 5-10 minutos. Los sistemas poco vistosos son revestidos preferiblemente con boquillas y los de mayor viscosidad con grupos de 2 rodillos o de varios rodillos.

20

La reacción de reticulación transcurre preferiblemente sobre el soporte temporal. La reacción en particular con los isocianatos transcurre preferiblemente sin catálisis. La reacción de reticulación transcurre sin adición de calor en unas condiciones normales (temperatura ambiente). En general después de un periodo de almacenamiento de uno hasta 14 días, en especial de cuatro hasta diez días concluye la reacción de reticulación con el isocianato multifuncional y se consigue la cohesión definitiva de la masa.

25

Mediante la reticulación con isocianatos se forman grupos de uretano, que unen las cadenas poliméricas. Mediante la unión aumenta la cohesión de la masa adhesiva y por tanto también la resistencia al corte. Estos grupos son muy estables. Esto facilita la existencia de cintas autoadhesivas resistentes al calor y estables al envejecimiento.

30

Las propiedades físicas del producto final, en particular su viscosidad, fuerza de adherencia, pegajosidad, pueden verse influenciadas por el grado de reticulación, de manera que mediante la elección adecuada de las condiciones de la reacción se puede optimizar el producto final. Diversos factores determinan la ventana del proceso de este método. Los parámetros de influencia más importantes son la temperatura de revestimiento, la temperatura del proceso, el tiempo de tratamiento en la extrusora de mezcla y el grupo de revestimiento, el tipo de reticulante (desactivado, alifático, aromático), la concentración de reticulante, el porcentaje en grupos hidroxilo en el polímero, el porcentaje de grupos ácidos copolimerizados en el polímero así como el peso molecular medio del poliácido.

35

40

A continuación se han descrito algunas correlaciones en la fabricación de la masa autoadhesiva, que optimizan el método de fabricación, pero no lo limitan:

45

Para una concentración de reticulante que se mantiene uniforme un aumento de la temperatura del proceso conduce a una menor viscosidad, lo que mejora la capacidad de formar capas de la masa, pero reduce el tiempo de tratamiento. Un aumento del tiempo de tratamiento se obtiene al reducir la concentración de reticulante, al disminuir el peso molecular, reducir la concentración de grupos hidroxilo en el polímero, disminuir el porcentaje de ácido en el polímero, emplear menos isocianatos reactivos y al disminuir la temperatura del proceso. Una mejora en la cohesión de la masa se puede obtener por vías distintas. O bien se incrementa la concentración de reticulante, lo que reduce el tiempo de tratamiento. En caso de una concentración de reticulante uniforme también se puede incrementar el peso molecular del poliácido, lo que posiblemente es eficaz. Según el perfil de exigencia deseado de la masa o del producto se deberán adaptar del modo apropiado los parámetros mencionados.

50

Para el revestimiento de la capa adhesiva de la cinta autoadhesiva de una sola capa ésta se pega preferiblemente sobre los materiales de separación conocidos (Liner). Los Liner apropiados son láminas de poliéster siliconados por uno o por los dos lados, puesto que de este modo se consiguen superficies muy lisas.

55

Para determinadas aplicaciones la cinta adhesiva se puede adaptar a unos requisitos o bien se puede perfeccionar mediante una irradiación adicional de tipo actínico (por ejemplo, luz UV o rayos de electrones).

60

La cinta autoadhesiva fabricada tal como se ha descrito se puede emplear como cinta adhesiva de transferencia.

Ejemplos

65

Los siguientes experimentos a modo de ejemplo deben aclarar la invención sin que la invención se vea limitada al uso de alguno de ellos.

ES 2 323 013 T3

Métodos de prueba

Contenido en sustancia sólida

- 5 El contenido en sustancia sólida es una medida del porcentaje de sustancias evaporables en una solución polimérica. Se determina por gravimetría, de manera que se pesa la solución, luego se deja que se evaporen los componentes volátiles durante 2 horas a 120°C en una estufa y se pesa de nuevo el residuo.

10 *Valor K (según FIKENTSCHER)*

- El valor K es una medida del tamaño de molécula medio de las sustancias macropoliméricas. Para la medición se preparan soluciones poliméricas toluólicas al uno por ciento (1 g/100 ml) y con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG se determinan sus viscosidades cinemáticas. Se calcula entonces la viscosidad relativa, a partir de la cual se puede calcular el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8/1967, 381 ff).

Cromatografía del permeación del gel GPC

- 20 La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad PD se realizaba a través de la Firma Polymer Standards Service en Mainz. Como eluyente se empleaba el THF con un 0,1% en volumen de ácido trifluoracético. La medición se realizaba a 25°C. Como columna se empleaba la PSS-SDV, 5 μ , 10³ A, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se empleaban las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³ así como 10⁵ y 10⁶ A, con DI 8,0 mm x 300 mm, respectivamente. La concentración de las muestras era de 4 g/l, la cantidad de flujo de 1,0 ml por minuto. Se medía frente al patrón PMMA.

Acero con fuerza adherente de 90° (lado expuesto y lado recubierto)

- 30 La determinación de la fuerza de adherencia del acero se realizaba a una temperatura de 23°C +/- 1°C y a una humedad ambiental relativa del 50% +/- 5%. Las muestras se recortaban hasta un ancho de 20 mm y se pegaban a una placa de acero. La placa de acero debe ser purificada y acondicionada previamente a la medición. Para ello se limpia la placa inicialmente con acetona y después se deja 5 minutos al aire para que se evapore el disolvente. El lado de la cinta de transferencia alejado de la base que se analiza se recubría de una lámina de aluminio de 50 μ m lo que impedía que se realizara la medición en este trozo de muestra. Luego se efectuaba el arrollado de la muestra de prueba sobre la base de acero. Para ello se arrollaba la cinta con un rollo de 2k, cinco veces a una velocidad de 10 m/min. Inmediatamente después del arrollado se colocaba la placa de acero en un soporte especial que permitía que la muestra se despegara hacia arriba en un ángulo de 90°. La medición de la fuerza de adherencia se realizaba con una máquina ensayadora a tracción. Al colocar el lado recubierto sobre la placa de aluminio se pega el lado expuesto de la tira de transferencia a la lámina de aluminio de 50 μ m, se retira el material separador y se arrolla y mide de forma análoga. Los resultados de la medición de ambos lados, el expuesto y el tapado, se indican en N/cm y se determinan a partir de las tres mediciones.

45 *Tiempo de cizallamiento (lado expuesto y lado recubierto)*

- La preparación de muestras se realizaba a una temperatura de 23°C +/- 1°C y a una humedad relativa del 50% +/- 5%. Se recortaban unos 13 mm de muestra y se pegaban a una placa de acero. La superficie de adherencia era de 20 mm x 13 mm (longitud x anchura). Antes de la medición se lavaba y acondicionaba la placa. Para ello se lavaba la placa con acetona y se dejaba al aire durante 5 minutos para que se evaporara el disolvente. Tras la adherencia se reforzaba el lado expuesto con una lámina de aluminio de 50 μ m y se arrollaba 2 veces a un rollo de 2 kg. A continuación, se colocaba un pasador corredizo en un extremo de la tira de transferencia. Toda la tira se colgaba luego en un dispositivo adecuado y se cargaba con un peso de 10 N. El dispositivo tiene tal forma que el peso forma un ángulo de 179° +/- 1° con la muestra. De este modo se asegura que la tira de transferencia no se pueda despegar del canto inferior de la placa. El tiempo de cizallamiento medido, el tiempo entre el proceso de colgar la muestra y descolgarla, se indica en minutos y equivale al valor medio de las tres mediciones. Para la medición del lado recubierto se refuerza el lado expuesto con una lámina de aluminio de 50 μ m, se retira el material separador y se pega a la placa de ensayo de forma análoga a la descripción. La medición se realiza en unas condiciones normales (23°C, 55% humedad relativa).

60 *Rolling Ball Tack (lado expuesto y lado recubierto)*

- Por medio de la prueba Rolling Ball se mide la adherencia o pegajosidad de la muestra en un tiempo de contacto muy corto. La medición se realizaba a una temperatura de 23°C +/- 1°C y un 50% +/- 5% de humedad relativa. La tira de transferencia se fijaba a la placa de trabajo dispuesta en posición horizontal con el lado a examinar hacia arriba bajo una ligera tensión. Seguidamente se colocaba una rampa de 65 mm de altura sobre la tira de ensayo y se hacía rodar una bola de acero (diámetro 11 mm) de 5,6 g de peso y limpiada con acetona. Se medía el recorrido entre el borde delantero de la rampa y el punto medio de la bola de la bola que giraba. Se calcula el valor medio de 5 mediciones por lado.

ES 2 323 013 T3

SAFT - Shear Adhesive Failure Temperature

La prueba del SAFT es un ensayo rápido de la resistencia a una temperatura y en un tiempo corto de la tira de transferencia. Las muestras se refuerzan con una lámina de aluminio de 50 μm y el lado adhesivo se pega a una placa de ensayo de acero limpiada con acetona, y a continuación se enrollan seis veces a un rollo de acero de 2 kg y a una velocidad de 10 m/min. La superficie de adherencia de la muestra era de 13 mm x 10 mm (altura x anchura). La parte superior de la muestra, que sobresale unos 2 mm de la placa de ensayo, se reforzaba con una tira adhesiva estable. Después de haber colgado la muestra verticalmente se colocaba un sensor de medición del recorrido.

La muestra que se va a medir se cargaba por su extremo inferior con un peso de 50 g. La placa de acero con la muestra adherida se calentaba luego empezando a 25°C, a una velocidad de 9°C por minuto a la temperatura final de 200°C. Se medía el recorrido por el que se deslizaba la muestra por medio de un sensor de medición del recorrido que dependía de la temperatura y del tiempo. La medición finalizaba al conseguir la temperatura final prevista o bien al alcanzar un recorrido de deslizamiento > 1000 μm .

La prueba SAFT puede proporcionar dos características del ensayo: Recorrido de cizallamiento SAFT o bien resistencia a la temperatura durante un tiempo corto SAFT. El recorrido SAFT es el recorrido de deslizamiento en μm al alcanzar la temperatura final. La resistencia SAFT es la temperatura a la cual se consigue un recorrido de deslizamiento de 1000 μm . Se medían ambos lados de la cinta de transferencia; el lado expuesto y el lado tapado. Se indica el valor medio de una determinación doble.

Fabricación del polímero de salida para los ejemplos T1 hasta T7

A continuación se describe la preparación de los polímeros de salida. Los polímeros investigados son fabricados de forma convencional a través de una polimerización radical libre en solución.

HEMA = Metacrilato de hidroxietilo

AIBN = (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)

Perkadox 16 = bis-(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato

Polímero de base B1

Un reactor convencional para las polimerizaciones radicales se llenaba con 27 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 27 kg de acrilato de n-butilo, 4,8 kg de acrilato de metilo, 0,6 kg de ácido acrílico, 0,6 kg HEMA y 40 kg de acetona/isopropanol (93:7). Después de hacer pasar gas nitrógeno durante 45 minutos y agitando continuamente se calentaba el reactor a 58°C y se añadían 30 g de AIBN. A continuación se calentaba el baño caliente externo a 75°C y se llevaba a cabo la reacción a esta temperatura externa. Al cabo de 1 hora se añadían de nuevo 30 g de AIBN y al cabo de 4 horas se diluía la mezcla con 10 kg de acetona/isopropanol.

Después de 5 así como de 7 h se volvía a empezar con 90 g de Perkadox 16. Después de un tiempo de reacción de 22 h se interrumpía la polimerización y se enfriaba a temperatura ambiente. El poliácrlato tiene un valor k de 69, un contenido en sustancia sólida del 54,6%, un peso molecular medio de $M_w = 810000$ g/mol, polidispersidad $(M_w/M_n)=7,6$.

Polímero de base B2

Análogamente al ejemplo 1 se polimerizaban 40,2 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 18,0 kg de acrilato de tert.-butilo, 1,2 kg de ácido acrílico y 0,6 kg de HEMA en 40 kg de acetona/isopropanol (93:7). Se empezaba dos veces con 30 g de AIBN, dos veces con 90 g de Perkadox 16 y se diluía la mezcla con 10 kg de acetona/isopropanol (93:7). Después de un tiempo de reacción de 22 horas se interrumpía la polimerización y se enfriaba a temperatura ambiente.

El poliácrlato tiene un valor K de 63, un contenido en sustancia sólida del 54,8%, un peso molecular medio de $M_w = 653000$ g/mol, polidispersidad $(M_w/M_n)=7,8$.

Polímero de base B3

Análogamente al ejemplo 1 se polimerizaban 36,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 21,0 kg de acrilato de tert.-butilo, 2,4 kg de ácido acrílico y 0,6 kg de HEMA en 40 kg de acetona/isopropanol (93:7). Se iniciaba la polimerización dos veces con 30 g de AIBN, dos veces con 90 g de Perkadox 16 y se diluía la mezcla con 10 kg de acetona/isopropanol (93:7). Después de un tiempo de reacción de 22 horas se interrumpía la polimerización y se enfriaba a temperatura ambiente.

ES 2 323 013 T3

El poliacrilato tiene un valor K de 60,0, un contenido en sustancia sólida del 53,5%, un peso molecular medio de $M_w = 602000$ g/mol, polidispersidad (M_w/M_n)=7,1.

5 Método 1

Concentración /fabricación del adhesivo termofundible

Los copolímeros de acrilato con grupos hidroxilo (polímero de base B1-B3) son liberados del disolvente por medio de una extrusora de un solo tornillo BER-STORFF (extrusora de concentración). A modo de ejemplo se representan aquí los parámetros de la concentración de los polímeros de base B1. El número de giros de los tornillos correspondía a 170 U/min, la corriente del motor era de 17A y el rendimiento era de 62,3 kg de líquido/h. Para la concentración se colocaba un vacío en 3 dominios diferentes. La temperatura de salida de la Hotmelt concentrada era de 105°C. El contenido en sustancia sólida era del 99,7% después de esta etapa de concentración.

15

Método 2

Fabricación de adhesivo termofundible modificado por la resina (Ejemplo T7)

20

El adhesivo termofundible de acrilato fabricado según el método 1 anteriormente explicado a base de polímero de base B1 se transportaba directamente a una extrusora de doble tornillo WELDING conectada (WELDING Engineers, Orlando, USA; modelo 30 MM DWD; diámetro del tornillo de 30 mm, longitud tornillo 1 = 1258 mm; longitud tornillo 2 = 1081 mm; 3 zonas). A través de un sistema dosificador de sustancia sólida se dosificaba un 20% en peso de resina Dertophene T110 (Fabricante DRT, Francia) a la zona 1 y se mezclaba de forma homogénea. El número de giros era de 454 U/min, la corriente del motor de 42 A, y el rendimiento de 29,5 kg/h. Las temperaturas de las zonas 1 y 2 eran respectivamente de 100°C, la temperatura de la masa fundida en la zona 1 era de 112°C y la temperatura de la masa a la salida (zona 3) era de 90°C.

30

Método 3

Fabricación de composiciones adhesivas modificadas con material de relleno, mezcla con el reticulante térmico

Los adhesivos termofundibles adherentes de acrilato fabricados según el método 1-2 se mezclaban en una extrusora de alimentación (extrusora de un tornillo de la empresa TROESTER) y se transportaban en una extrusora de doble tornillo (Fa.LEISTRITZ, Alemania, Bez.LSM 30/34). La máquina se calentaba por vía eléctrica desde el exterior y se refrigeraba a través de diferentes sopladores. La geometría de los tornillos se elegía de manera que se garantizara para una buena distribución del sistema de reticulación y si se diera el caso de los materiales de relleno un tiempo de tratamiento corto de la masa adhesiva en la extrusora. Para ello los ejes mezcladores de la extrusora de doble tornillo se disponían de manera que se agitaban los elementos mezclados y acarreados. La adición de materiales de relleno y del correspondiente sistema de reticulación se realiza con el equipo dosificador adecuado en diversos lugares en las zonas de transporte libres de presión de la extrusora de doble tornillo. Para la dosificación del sistema de reticulación se emplean si es preciso elementos auxiliares. En una extrusora de doble tornillo se puede incluir una bomba de vacío para liberar de la masa autoadhesiva tratada los gases. La masa adhesiva bien mezclada es conducida por medio de una bomba de masa fundida conectada a la extrusora de mezcla a una tobera o boquilla distribuidora, que transporta la masa adhesiva a la primera hendidura o agujero entre los rodillos.

El revestimiento de las composiciones autoadhesivas conforme a la invención para tener una tira adhesiva se realiza preferiblemente según el procedimiento descrito.

50

Otros métodos para fabricar cintas autoadhesivas

Siempre que sea posible se combinarán los métodos 2 y 3, de manera que la resina y el material de relleno descrito se incorporen a la matriz polimérica.

55

Tal como se ha mencionado, el tiempo entre la dosificación del sistema de reticulación hasta la deposición homogénea desde el punto de vista óptico sobre un soporte o entre dos soportes se conoce como tiempo de transformado. El tiempo de transformado depende considerablemente de la temperatura del proceso, de las temperaturas de las superficies de los rodillos, del tipo y de la cantidad de reticulante así como de la funcionalización de la masa de acrilato con grupos carboxi e hidroxilo, e indica el espacio de tiempo en el cual se puede revestir la masa adhesiva mezclada con el reticulante con una buena redícula desde el punto de vista óptico (libre de gel).

65

ES 2 323 013 T3

Método 4

Fabricación de cintas adhesivas de transferencia por medio de un mecanismo de dos rodillos

5 Se procede según un método que corresponde a la variante A (véase figura 2).

Tras la salida de la masa adhesiva mezclada con el reticulante, bien mezclada, de la extrusora de doble tornillo (salida: boquilla redonda, 5 mm de diámetro) se realiza el revestimiento directamente por medio del mecanismo de dos cilindros conectado entre las dos láminas siliconizadas (soporte temporal, siliconizado por ambos lados; y soporte auxiliar antiadherente, al menos siliconizado por un lado), preferiblemente láminas de poliéster. Con ello tras el pegado de las láminas y antes del enrollado se descubre una de las dos láminas separadoras siliconizadas (soporte auxiliar).

El siliconizado del soporte temporal se elige preferiblemente de manera que la cinta adhesiva tras un arrollado sin transferencia sobre la capa puede volver a ser arrollable. El siliconizado del soporte auxiliar se elige preferiblemente de manera que se separa más fuertemente que el siliconizado del soporte temporal.

Tal como se ha mencionado, el tiempo entre la dosificación del sistema de reticulación hasta el estirado homogéneo desde el punto de vista óptico sobre un soporte se conoce como el tiempo de transformado. El tiempo de transformado depende considerablemente de la temperatura del proceso, del tipo y de la cantidad de reticulante, así como de la funcionalización de la masa de acrilato con grupos carboxi e hidroxil e indica el espacio de tiempo en el cual la masa adhesiva mezclada con el reticulante puede ser revestida con una buena retícula desde el punto de vista óptico (sin gel). El revestimiento se realiza a una velocidad orbital de 40 m/min.

En los ejemplos siguientes y en la tabla 1 se explican con detalle las condiciones del proceso, las condiciones de la dosificación y las fórmulas.

Ejemplo 1 (T1)

30 El polímero de base 1 se concentraba según el método 1 (contenido en material sólido 99,7%) y seguidamente se mezclaba conforme al método 1 con un 0,21% en peso (respecto al copolímero de acrilato) del poliisocianato alifático, hidrófilo Bayhydur VP LS 2150/1 (Fa. BAYER AG, Alemania). Para la mejora de la capacidad dosificadora se diluía con el ester de fosfato líquido REOFOS 65 (Fa. GREAT LAKES, USA) en una relación 1 a 3. Los parámetros del proceso se resumen en la tabla 1. El tiempo de transformado de la mezcla era de 9 minutos a una temperatura efectiva de la masa de 108°C tras abandonar la extrusora LEISTRITZ. El revestimiento se realiza en una máquina de dos rodillos a una temperatura de los rodillos de 100°C y con un aporte de masa de 730 g/m² sobre una lámina de poliéster de 50 µm siliconizada por ambos lados según el método 4.

Después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente se realizaban las mediciones técnicas de la adherencia de la cinta adhesiva fabricada, tanto del lado expuesto como del cubierto. Los datos técnicos de adherencia del ejemplo T1 se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 2 (T2)

45 El polímero de base B1 concentrado conforme al método 1 y conforme al método 3 con bolitas de vidrio huecas de un 6,5% en peso Q-CEL 5028 (Fa. Pollers Industries) y un 2,13% en peso de poliacrilato mezclado Bayhydur VP LS 2150/1 se aplicaba por medio del método 4 con una cantidad de masa de 625 g/m² sobre una lámina de poliéster de 50 µm siliconizada por ambos lados.

Después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente de la cinta adhesiva así fabricada se realizaban las mediciones técnicas de adherencia del lado expuesto y del cubierto de la tira adhesiva de transferencia. Los datos técnicos de adherencia del ejemplo T2 se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 3 (T3)

60 El polímero de base B2 concentrado conforme al método 1 se mezclaba conforme al método 3 con un 6,5% en peso de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028 y un 0,11% de Bahydur VP LS 2150/1 y seguidamente según el método 4 revestía por una de las dos caras la lámina de poliéster siliconizada. La cantidad de masa era de 705 g/m².

Después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente de la cinta adhesiva así fabricada se realizaban las mediciones técnicas de adherencia del lado expuesto y del cubierto de la tira adhesiva de transferencia. Los datos técnicos de adherencia del ejemplo T3 se resumen en la tabla 2.

ES 2 323 013 T3

Ejemplo 4 (T4)

Análogamente al ejemplo T1 el polímero de base B2 concentrado se mezclaba con un 0,83% en peso del poliisocianato alifático Trimes sobre una base IPDI de Tolonate XIDT 70B (Fa. Rhodia) y recubría por medio del procedimiento 4 con una cantidad de masa de 775 g/m².

Las mediciones realizadas después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente del lado expuesto y del lado recubierto de la tira adhesiva de transferencia T4 se resumen en la tabla 2.

10 Ejemplo 5 (T5)

Análogamente al ejemplo T3 el polímero de base B2 concentrado se mezclaba con un 6,5% en peso de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028 y un 0,14% de Tolonate XIDT 70B y seguidamente recubría por medio del procedimiento 4 una lámina de poliéster siliconizada de 50 μm con una cantidad de masa de 590 g/m².

15 Las mediciones realizadas después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente del lado expuesto y del lado recubierto de la tira adhesiva de transferencia T5 se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 6 (T6)

20 Análogamente al ejemplo T1 el polímero de base B3 concentrado conforme al método 1 se mezclaba con un 0,25% en peso (respecto al copolímero de acrilato) de poliisocianato alifático, hidrófilo Bayhydur VP LS 2150/1 (Fa. BAYER AG, Alemania). Seguidamente recubría con una cantidad de masa de 600 g/m² una lámina de poliéster siliconizada por ambos lados conforme al procedimiento 4.

25 Las mediciones realizadas después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente del lado expuesto y del lado recubierto de la tira adhesiva de transferencia T6 se resumen en la tabla 2.

Ejemplo 7 (T7)

30 Análogamente al ejemplo T1 el polímero de base B1 se concentraba conforme al método 1 y según el procedimiento 2 se mezclaba con un 20% en peso de resina DT 110 (Firma DRT), seguidamente se añadía según el procedimiento 3 un 0,11% en peso de Bayhydur VP LS 2150/1 y se recubrían láminas de poliéster siliconizadas con una masa de 750 g/m².

35 Las mediciones realizadas después de un periodo de almacenamiento de 7 días a temperatura ambiente del lado expuesto y del lado recubierto de la tira adhesiva de transferencia del ejemplo T7 se resumen en la tabla 2.

40 Para el técnico es realmente sorprendente que la capacidad de recubrimiento de la masa adhesiva Hotmelt tras la adición y mezcla de un sistema de reticulación del isocianato en la masa adhesiva de poliácrlato corresponda a temperaturas dominante en la máquina de mezcla entre 60°C y 120°C, preferiblemente entre 70°C y 100°C. Por capacidad de revestimiento se entiende en este contexto a la aptitud para el moldeo de la masa adhesiva mezclada con el reticulante en capas delgadas y para poderse aplicar sobre un material soporte (temporal) en forma de vía por medio de la tobera de revestimiento o del mecanismo de revestimiento a base de rodillos.

45 Era de esperar una reticulación o bien una gelificación de la masa adhesiva, de manera que ya no sea posible un revestimiento posterior. Realmente las masas adhesivas descritas pueden recubrir una superficie en un lapso de tiempo determinado después de la dosificación y mezcla del reticulante. El tiempo de transformado depende necesariamente del peso molecular y de la funcionalidad de los grupos hidroxilo de la masa adhesiva de poliácrlato, así como del tipo y de la cantidad del sistema de reticulación empleado y de las condiciones del proceso dominantes como, por ejemplo, la temperatura de la masa y las propiedades geométricas de la máquina de mezcla.

50 De acuerdo con la técnica actual el técnico habría esperado una reacción inmediata del isocianato con los grupos OH contenidos en el poliácrlato con una incapacidad de revestimiento resultante de la masa reticulada. Para evitarlo habría bloqueado los isocianatos a temperaturas extremadamente elevadas con el inconveniente de tener que emplear el medio bloqueante restante y alterante de la masa adhesiva.

55 Tal como se deduce de los datos de la tabla 2, con este método se pueden preparar cintas adhesivas de transferencia muy resistentes. Los valores de adherencia son muy buenos, especialmente al modificar la resina. La cohesión medida por medio del tiempo de cizallamiento a 23°C es asimismo buena. Para el técnico es sorprendentemente buena la resistencia al calor medida a través de la prueba SAFT. En cada uno de los casos la adherencia es estable hasta una temperatura de 200°C.

60 Es especialmente positivo el perfil de adherencia de los lados correspondientes de la cinta adhesiva de transferencia. En el revestimiento sobre una lámina de PET lisa siliconizada por ambos lados, ambos lados de la cinta adhesiva de la tira de transferencia muestra unos datos técnicos de adherencia casi iguales. Esto demuestra una reticulación homogénea a través de la capa. Esto es sorprendente para el técnico.

65 El método conforme a la invención permite en primer lugar evitar los inconvenientes de la técnica actual.

Ejemplo	Polímero de base		Porcentaje de materiales suplementarios (% en peso)	Incorporación de reticulante y revestimiento										
	Polímero	Valor K		Tipo y cantidad de reticulante (% reticulante sobre el polímero)	Cantidad o producción de masa DSE (kg/h)	Número de giros DSE (1/min)	Temperatura teórica DSE (°C)	Toma de corriente DSE (A)	Salida de presión DSE (bar)	Temperatura de la masa según DSE (°C)	Temperatura de revestimiento /rodillo de revestimiento (°C)	Tiempo de transitoriedad (min)	Cantidad de masa aplicada (gm ²)	Grosor de capa [µm]
T 1	B2	63	---	0,21 % Bayhydur VP LS 2150/1	10	100	80	16	24	108	100 / 100	9	730	770
T 2	B1	69	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028	2,13 % Bayhydur VP LS 2150/1	11	100	80	11	15	98	100 / 100	4	625	715
T 3	B2	63	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028	0,11 % Bayhydur VP LS 2150/1	11	150	80	18	38	130	120 / 120	7	705	720
T 4	B2	63	---	0,83 % Tokonate XIDT 708	10	100	80	15	32	106	100 / 100	4	775	785
T 5	B2	63	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028	0,14 % Tokonate XIDT 708	11	100	80	18	30	104	100 / 100	5	590	625
T 6	B3	60	---	0,25 % Bayhydur VP LS 2150/1	12	100	80	15	32	115	100 / 100	10	600	620
T 7	B1	69	20% DT 110	0,25 % Bayhydur VP LS 2150/1	10	100	80	14	35	115	100 / 100	14	750	780

Tabla 1

Tabla 2

Ejemplo	Composición (polímero de base, materiales complementarios, rellenos)	Grosor [μm]	Cantidad de masa [g/m ²]	Acero lastra de adherencia 500 [N/cm]		Tiempo de cizallamiento 10 N 23°C [min]		Rolling Ball Tack (nm)		SAFTI [μm]	
				lado expuesto	lado recubierto	lado expuesto	lado recubierto	lado expuesto	lado recubierto	lado expuesto	lado recubierto
T1	---	770	730	14,5	14,5	24700	25000	40	42	687 m (200°C)	680 m (200°C)
T2	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028	715	625	7,9	7,8	12050	13000	230	225	123 m (200°C)	125 m (200°C)
T3	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL 5028	720	705	10,9	10,9	2154	2204	14	16	900 m (200°C)	920 m (200°C)
T4	---	485	475	8,8	8,7	14000	13800	95	96	275 m (200°C)	280 m (200°C)
T5	6,5% de bolitas de vidrio huecas Q-CEL	625	590	9,7	9,8	7568	7457	20	19	785 m (200°C)	768 m (200°C)
T6	---	620	600	8,6	8,6	15458	15649	125	122	235 m (200°C)	240 m (200°C)
T7	20 % DT 110	780	750	18,0	17,9	2034	2020	10	9	971 m (200°C)	978 m (200°C)

REIVINDICACIONES

5 1. Método para la fabricación de una cinta autoadhesiva que se adhiere por los dos lados con al menos una capa de un adhesivo termofundible de acrilato libre de fotoiniciador, de manera que la capa de adhesivo termofundible de acrilato presenta una reticulación homogénea, es decir no presenta ningún perfil de reticulación a través de la capa, de forma que en el método en la masa fundida a un copolímero de poliacrilato ("Poliacrilato") a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico se añade al menos un reticulante térmico y el poliacrilato dotado del reticulante es transportado a una unidad de revestimiento, allí recubre un material soporte temporal y es reticulado tras el revestimiento, que se **caracteriza** porque como reticulante se emplea al menos un isocianato trimerizado, una parte del éster de ácido acrílico y/o del éster de ácido metacrílico contiene grupos hidroxilo primarios, y el reticulante se añade al copolímero de poliacrilato en la extrusora.

15 2. Método conforme a la reivindicación 1, que se **caracteriza** porque como isocianato trimerizado se emplean derivados de 4,4-metilendi (fenilisocianato) (MDI), hexametilendiisocianato (HDI) y/o diisocianato de isoforona (IPDI).

20 3. Método conforme a la reivindicación 1, que se **caracteriza** porque como isocianato trimerizado se emplea un isocianato alifático y/o desactivado con aminas.

4. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** porque la temperatura del poliacrilato al añadir el reticulante térmico oscila entre 60°C y 120°C, preferiblemente entre 70°C y 100°C.

5. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** porque el contenido en monómero residual en el poliacrilato al añadir el reticulante no es mayor del 1% en peso, respecto al polímero.

6. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** porque el porcentaje de grupos hidroxilo primarios que contienen el éster de ácido acrílico y/o el éster de ácido metacrílico es de hasta un 25% en peso respecto al poliacrilato.

7. Método conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** porque el poliacrilato puede tener el origen en la mezcla de educto siguiente:

a1) Ester de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico de la fórmula general



donde

R^I=H o bien CH₃

R^{II}= cadena de alquilo con 1 hasta 20 átomos de carbono, con un porcentaje del 65 hasta el 99% en peso;

a2) Acrilatos y/o metacrilatos, cuyo componente alcohólico contiene al menos un grupo hidroxilo primario, y/o compuestos de vinilo copolimerizables con acrilatos, que al menos contienen un grupo hidroxilo primario, con un porcentaje del 1 hasta el 20% en peso,

a3) y, siempre que los porcentajes de a1 y a2) no sumen el 100% en peso, monómeros copolimerizables insaturados olefínicamente con un porcentaje del 0 hasta del 15% en peso.

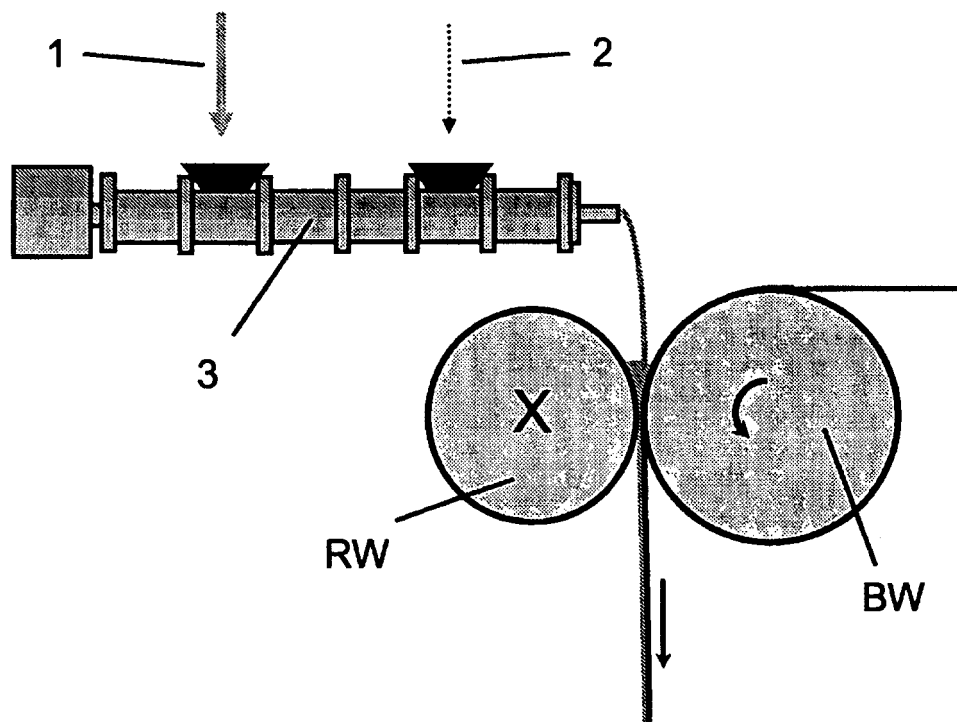


Fig. 1

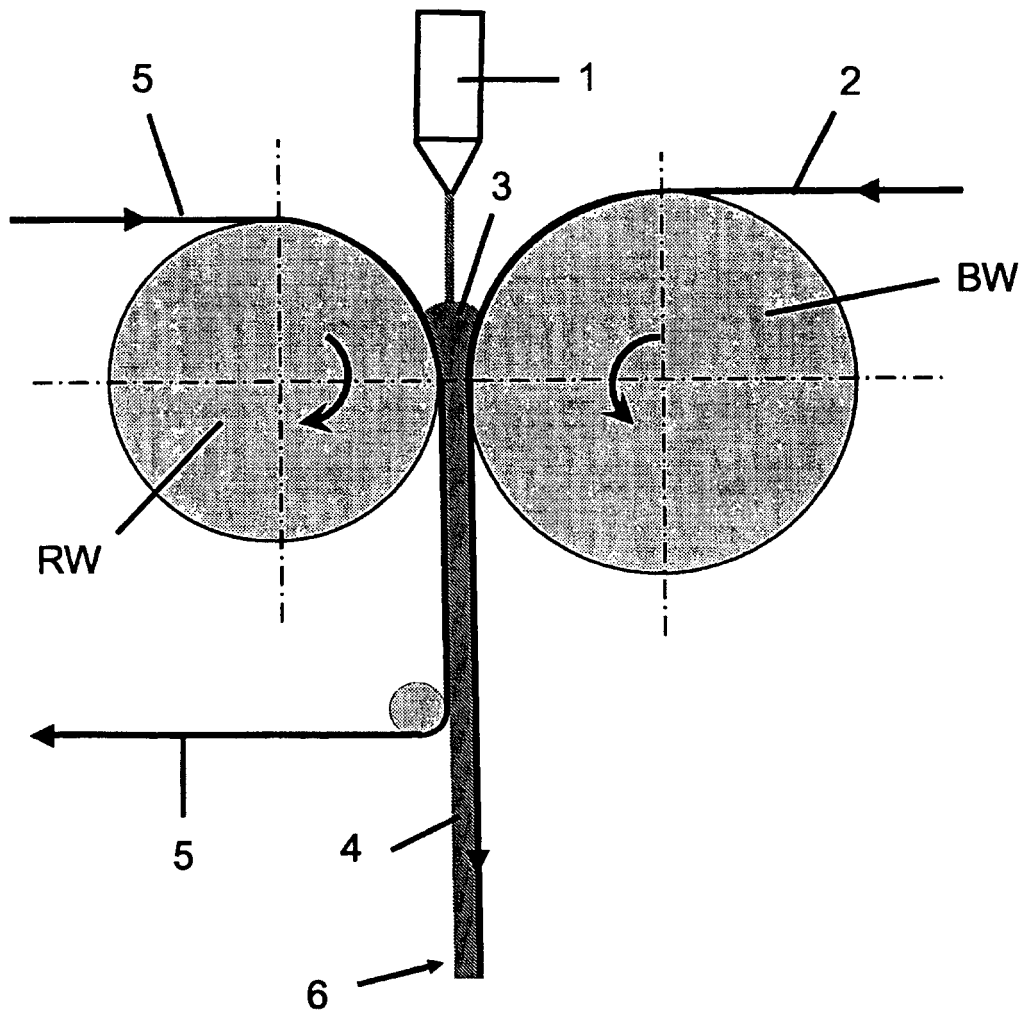


Fig. 2

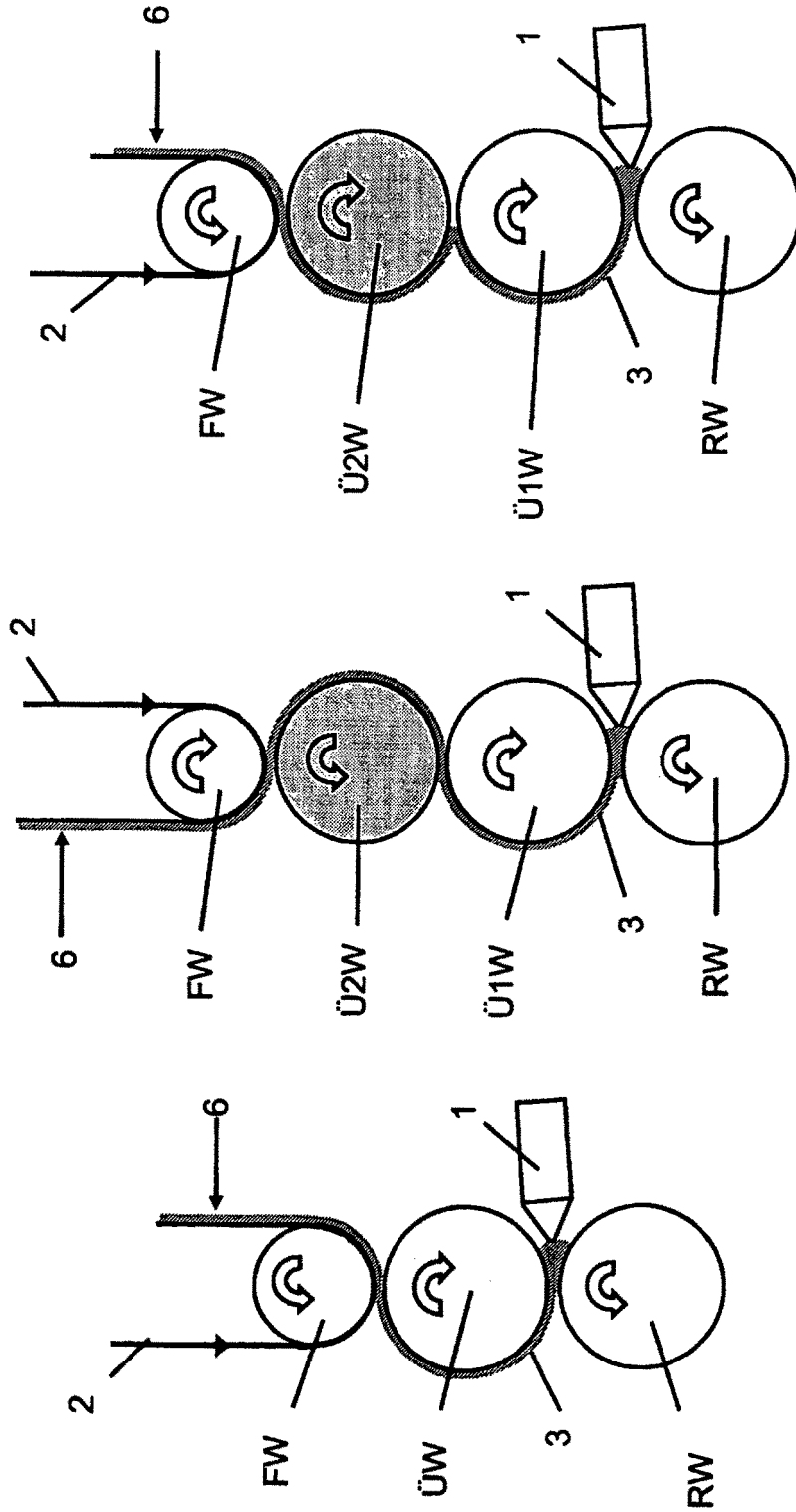


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5