



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 050**

51 Int. Cl.:
C09J 7/02 (2006.01)
B26F 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02772378 .2**
86 Fecha de presentación : **14.10.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1453926**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

54 Título: **Método para producir artículos adhesivos troquelados.**

30 Prioridad: **22.11.2001 DE 101 57 153**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

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

72 Inventor/es: **Husemann, Marc;**
Klose, Maren;
Koch, Matthias y
Storbeck, Reinhard

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 278 050 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

Método para producir artículos adhesivos troquelados.

5 La presente invención se refiere a un método para producir artículos troquelados y a los artículos troquelados producidos de esta manera.

10 Todas las masas autoadhesivas actualmente conocidas se caracterizan por un comportamiento reológico más o menos marcado. En un caso más extremo se habla también de fluencia en frío o de sangrado de un adhesivo sensible a la presión. Este comportamiento, inherente a una masa adhesiva sensible a la presión, ocasiona problemas al troquelar materiales autoadhesivos. Los dos métodos corrientes de troquelado, tanto el de base plana como el rotativo, se ven afectados por dichos problemas. Así, por ejemplo, al eliminar el recorte sobrante del troquelado pueden arrastrarse piezas, pues, debido a la fluencia en frío del adhesivo sensible a la presión no puede haber una separación limpia de la masa autoadhesiva. Cuando el proceso de separación del recorte sobrante se lleva a cabo manualmente tras el troquelado, como por ejemplo en Asia, los problemas se agudizan, ya que entonces el adhesivo dispone de suficiente tiempo para fluir.

15 En el proceso de troquelado surge otro problema. Al troquelar materiales autoadhesivos también se corta el material separador, es decir, las cuchillas del troquel penetran en el material del substrato (= material separador) hasta una profundidad más o menos definida, destruyendo la superficie antiadherente del material separador (en la mayoría de casos los materiales separadores están siliconados, según figura en Satas, 3ª edición, capítulos 26 y 27, para todos los sistemas de separación descritos). El adhesivo puede penetrar dentro del material separador (papel, PET, PP, PE) y adherirse a él. La pieza troquelada ya no puede arrancarse sin problemas del material separador siliconado, porque los bordes de la pieza están pegados con el substrato. En una etapa siguiente de la fabricación, como por ejemplo en la dispensación automática, la pieza o la matriz recortada a su alrededor puede romperse al arrancarla. Estas roturas provocan actualmente trastornos de producción masivos. Los efectos mencionados ocurren cualquiera que sea la estructura de producto, por ejemplo cintas adhesivas de transferencia, substratos como láminas, velos, papeles, estratificados fibrosos o espumas, recubiertos por una o ambas caras.

20 De la patente WO 02/34854 A - que solo sirve para valorar la novedad - se conoce el empleo de una masa autoadhesiva con propiedades anisótropas, aplicada sobre una o ambas caras de un material soporte, para fabricar artículos troquelados. Sin embargo, allí no se describe con mayor detalle la realización concreta del proceso de troquelado.

25 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consiste en mejorar la fabricación de productos troquelados, superando los inconvenientes descritos en el estado técnico o al menos evitándolos en gran medida.

30 Este objetivo se resuelve de manera sorprendente e imprevisible para el especialista, usando masas autoadhesivas anisótropas en el proceso de troquelado. Conforme a ello, la reivindicación principal se refiere a un método para producir piezas troqueladas autoadhesivas, partiendo de un material soporte provisto de una masa adhesiva sensible a la presión, en el que la masa autoadhesiva empleada es anisótropa - pues posee una dirección preferente - y además el troquelado tiene lugar de manera discontinua. Las reivindicaciones siguientes se refieren a desarrollos preferidos de este método.

45 *Masas autoadhesivas*

Las masas autoadhesivas que pueden emplearse en el método según la presente invención se designan en lo sucesivo como masas autoadhesivas orientadas anisotrópicamente o masas autoadhesivas orientadas.

50 Después de dilatarlas en una dirección determinada las masas autoadhesivas orientadas anisotrópicamente tienden a recuperar el estado inicial, debido a su "comportamiento elástico-entrópico".

55 Para la presente invención son adecuadas, en principio, todas aquellas masas autoadhesivas que presentan una orientación, por ejemplo las que están basadas en cauchos naturales y sintéticos, como el caucho butilo, el neopreno, los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, de estireno-butadieno-estireno y de estireno-isopreno-estireno, y también las basadas en poli-ésteres y copoliésteres lineales, poliuretanos, elastómeros de polisiloxano; en copolímeros acrílicos en bloque, concretamente los de dos y/o tres bloques con al menos un bloque a base de poliacrilatos; así como las masas autoadhesivas basadas en acrilatos puros, y, de manera especialmente ventajosa, las masas autoadhesivas anisótropas basadas en poliacrilatos y/o polimetacrilatos.

60 Tras los procesos de troquelado y/o de corte, las capas de dichas masas autoadhesivas de acrilato anisotrópicamente orientadas muestran un retroceso en el borde cortado y troquelado, que sirve a la presente invención para troquelar piezas que no vuelvan a juntarse. Esta característica no es conocida hasta la fecha en ninguna de las masas autoadhesivas del estado técnico. (En la fig. 1 puede verse un borde de una de tales piezas tras el proceso de troquelado. Se reconoce el retroceso de la masa autoadhesiva causado por la orientación anisótropa).

65 Los monómeros se eligen preferentemente de modo que los polímeros resultantes se puedan utilizar como masas autoadhesivas a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, sobre todo para que los polímeros resultantes posean

ES 2 278 050 T3

propiedades autoadhesivas según el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual tecnológico de adhesivos sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

5 Los polímeros empleados preferiblemente en el proceso de la presente invención pueden obtenerse de manera preferente mediante la polimerización de una mezcla de monómeros compuesta de ésteres del ácido acrílico y/ metacrílico y/o de sus ácidos libres, según la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$, en la cual $\text{R}_1 = \text{H}$ o CH_3 y R_2 es una cadena alquílica de 1-20 átomos de C o H.

10 Las masas molares M_w de los poliacrilatos empleados son preferentemente $M_w \geq 200.000$ g/mol.

En una forma de ejecución muy preferida, para el proceso de la presente invención se usan monómeros acrílicos o metacrílicos formados por ésteres de ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo de 4 hasta 14 átomos de C, sobre todo de 4 hasta 9 átomos de C. Como ejemplos concretos, sin pretender limitarse a esta relación, cabe citar acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, 15 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 p.ej. acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo. Otra clase de compuestos también utilizables son los acrilatos o los metacrilatos monofuncionales de cicloalquilalcoholes puenteados, formados por al menos 6 átomos de C. Los cicloalquilalcoholes pueden estar asimismo sustituidos, p.ej. con grupos alquilo C-1- 20 6, átomos de halógeno o grupos ciano. Como ejemplos específicos cabe mencionar metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y acrilato de 3,5-dimetiladamantilo.

En uno de los procesos se usan monómeros que llevan grupos polares como restos carboxilo, ácido sulfónico y fosfónico, restos hidroxilo, lactama y lactona, amido N-sustituido, amino N-sustituido, carbamato, epoxi, tiol, alcoxi, 25 restos ciano, éter o similares.

Monómeros moderadamente básicos son p.ej. las N,N-dialquilamidas como p.ej. N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetil-metacrilamida; N-terc.-butilacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-vinil-lactama, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, N-metilolmetacrilamida, N- 30 (butoxi-metil)metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, aunque esta enumeración no es excluyente.

Otros ejemplos preferidos son acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, alcohol alílico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, ácido itacónico, metacrilato de 35 gliceridilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxi-etilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de glicerilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, ácido vinilacético, acrilato de tetrahidrofurfurilo, ácido β -acrilolil-oxipropiónico, ácido tricloro-acrílico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, sin que esta relación sea definitiva.

En un proceso muy preferido, como monómeros se usan ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos vinílicos con anillos aromáticos y heterociclos en posición α . Aquí también cabe 40 mencionar algunos ejemplos no exclusivos: acetato de vinilo, vinil-formamida, vinil-piridina, etil-vinil-éter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo.

Además, en otro proceso muy preferido se usan foto-iniciadores con un doble enlace copolimerizable. Como foto-iniciadores son adecuados los de tipo Norrish I y II, p.ej. acrilato de benzoína y una benzofenona acrilada de la firma UCB (Ebecryl P36[®]). En principio pueden copolimerizarse todos los fotoiniciadores conocidos del especialista, capaces de reticular el polímero mediante un mecanismo radicalario bajo radiación UV. En Fouassier: "Photoinitiation, 45 Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", editorial Hanser, Munich 1995, figura un resumen sobre foto-iniciadores utilizables, que se pueden funcionalizar con un doble enlace. Como complemento cabe mencionar Carroy y otros, en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (editor), 1994, SITA, Londres.

En otro procedimiento preferido, a los comonómeros descritos se les añaden monómeros que poseen una temperatura estadística de transición vítrea elevada. Como componentes de este tipo son adecuados los compuestos vinílicos aromáticos, como p.ej. el estireno. Los núcleos aromáticos constan preferentemente de 4 a 18 C y también pueden llevar heteroátomos. Son ejemplos especialmente preferidos: 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metilestireno, 3,4-di- 50 metoxiestireno, ácido 4-vinilbenzoico, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, acrilato y metacrilato de 4-bifenilo, acrilato y metacrilato de 2-naftilo, así como mezclas de dichos monómeros, aunque esta relación no es concluyente.

Para el proceso de la presente invención también se pueden utilizar copolímeros en bloque orientados, a base de acrilato y/o metacrilato. Aquí cabe citar especialmente como ejemplos aquellas masas autoadhesivas, basadas en al menos un copolímero en bloque, siendo en total la fracción en peso de copolímeros en bloque, como mínimo, del 50% 65 de la masa autoadhesiva, donde al menos un copolímero en bloque se compone, al menos parcialmente, de derivados de ácido (met)acrílico, y además al menos un copolímero en bloque contiene como mínimo la unidad P(A)-P(B)-P(A), formada por al menos un copolímero en bloque P(B) y por al menos dos copolímeros en bloque P(A), y donde

ES 2 278 050 T3

- P(A), independientemente entre sí, representan bloques homopolímeros y/o copolímeros de monómeros A, y cada bloque polimérico P(A) tiene una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de +20°C hasta +175°C,
- 5 - P(B) representa un bloque homopolímero o copolímero de monómeros B; el bloque polimérico P(B) tiene una temperatura de reblandecimiento en el intervalo de -130°C hasta +10°C,
- los bloques poliméricos P(A) y P(B) no son homogéneamente miscibles entre sí, y
- 10 - el sistema autoadhesivo está orientado, pues posee una dirección preferente,

de manera que el índice de refracción n_{MD} medido en dirección preferente es superior al índice de refracción n_{CD} medido en una dirección perpendicular a la dirección preferente.

- 15 Según un procedimiento muy ventajoso, en el proceso de la presente invención se usa una masa autoadhesiva orientada que presenta una contracción de al menos 3%, determinada según el ensayo B (medida de la contracción del film libre). En otra variante del método de la presente invención se usan masas autoadhesivas cuya contracción es de al menos el 30% y en una forma de ejecución preferida es de al menos el 50%.

- 20 Las masas autoadhesivas utilizadas preferentemente se caracterizan porque el índice de refracción n_{VR} medido en dirección preferente es superior al índice de refracción n_{SR} medido en una dirección perpendicular a la dirección preferente. El índice de refracción n de un medio viene dado por el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío c_0 y la velocidad de la luz c en el medio considerado ($n = c_0/c$); n es función de la longitud de onda de la luz respectiva. Como medida de la orientación de la masa autoadhesiva se adopta la diferencia Δn entre el índice de refracción n_{VR} medido en una dirección preferente (dirección de estiraje VR) y el índice de refracción n_{SR} medido en una dirección perpendicular (SR) a la dirección preferente, es decir $\Delta n = n_{VR} - n_{SR}$; este valor puede obtenerse con las mediciones descritas en el ensayo C. De modo muy preferente, en el método de la presente invención se usan masas autoadhesivas cuya diferencia $\Delta n = n_{VR} - n_{SR}$ es como mínimo de $1 \cdot 10^{-5}$.

- 30 Para el posterior desarrollo pueden agregarse resinas a las masas autoadhesivas de poliacrilato. Como resinas tiquificantes se pueden usar sin excepción todas las resinas adherentes ya conocidas y descritas en la literatura. Como ejemplos pueden citarse las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados y sus sales; las resinas alifáticas y aromáticas de hidrocarburo, las resinas terpénicas y terpenofenólicas, así como resinas de hidrocarburos C5 y C9, y de otros hidrocarburos. Se puede usar cualquier combinación de estas y otras resinas, para ajustar a medida las propiedades de la masa adhesiva resultante. Generalmente pueden emplearse todas las resinas compatibles (solubles) con el poliacrilato correspondiente. Hay que hacer especial referencia a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas y alquil-aromáticas, a las resinas de hidrocarburo a base de monómeros puros, a las resinas de hidrocarburo hidrogenadas, a las resinas de hidrocarburo funcionales y a las resinas naturales. Se hace referencia expresa a la exposición del estado técnico en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual tecnológico de adhesivos sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

- Opcionalmente también pueden agregarse plastificantes, cargas (p.ej. fibras, negro de humo, óxido de cinc, dióxido de titanio, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microesferas de otros materiales, sílice, silicatos), nucleadores, 45 expansores, coadyuvantes de mezcla y/o inhibidores de envejecimiento, p.ej. en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de estabilizantes a la luz.

- Además pueden añadirse reticulantes y promotores de reticulación. Reticulantes adecuados para la reticulación con haces de electrones o con radiación UV son, por ejemplo, los acrilatos bi o multifuncionales, los isocianatos bi o multifuncionales (también en forma bloqueada) o los epóxidos bi o multifuncionales.

- Para una reticulación opcional con luz UV se pueden adicionar fotoiniciadores absorbentes de UV a las masas autoadhesivas de poliacrilato. Fotoiniciadores muy adecuados para este uso son los éteres de benzoína, como p.ej. benzoínmetil-éter y benzoínisopropiléter; acetofenonas sustituidas, como p.ej. 2,2-dietoxiacetofenona (Irgacure 651® de Ciba Geigy®), 2,2-dimetoxi-2-fenil-1-feniletanona, dimetoxihidroxiacetofenona; α -cetoles sustituidos, como p.ej. 2-metoxi-2-hidroxi-propiofenona; cloruros de sulfonilo aromáticos, como p.ej. el cloruro de 2-naftilsulfonilo; y oximas fotoactivas, como p.ej. 1-fenil-1,2-propanodion-2-(O-etoxicarbonil)oxima.

- Los fotoiniciadores arriba citados y otros utilizables, incluyendo los del tipo Norrish I o Norrish II, pueden contener los radicales siguientes: benzofenona, acetofenona, bencilo, benzoína, hidroxialquil-fenona, fenil-ciclohexil-cetona, antraquinona, óxido de trimetilbenzoílfosfina, metil-tiofenilmorfolincetona, aminocetona, azobenzoína, tio-xantona, hexa-arilbisimidazol, triazina o fluorenona, cada uno de los cuales puede estar además sustituido con uno o más átomos de halógeno y/o uno o más grupos alcoxi y/o uno o más grupos amino o hidroxilo. En: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications" [Fotoiniciación, fotopolimerización y fotocurado: Fundamentos y aplicaciones], editorial Hanser, Munich 1995, Fouassier ofrece una perspectiva general representativa. Para completar puede consultarse Carroy y otros en "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints" [Química y tecnología de la formulación UV y EB para recubrimientos, tintas y pinturas], Oldring (editor), 1994, SITA, Londres.

ES 2 278 050 T3

Métodos de preparación de masas autoadhesivas utilizables ventajosamente

Los monómeros para la polimerización se seleccionan preferentemente de tal modo, que los polímeros resultantes se puedan usar como masas autoadhesivas a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, sobre todo, para que los polímeros resultantes posean características autoadhesivas conforme al "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" [Manual tecnológico de adhesivos sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

Para conseguir una temperatura de transición vítrea T_G de los polímeros preferentemente $T_G \leq 25^\circ\text{C}$, los monómeros se escogen de manera muy preferente según lo antedicho y la composición cuantitativa de la mezcla monomérica se elige ventajosamente de tal modo, que conforme a la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) resulte el valor T_G deseado para el polímero.

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

En esta fórmula n representa el número correlativo de los monómeros empleados, w_n la fracción másica del respectivo monómero n (% en peso), y $T_{G,n}$ la correspondiente temperatura de transición vítrea en K, del homopolímero formado a partir del respectivo monómero n .

Para preparar las masas autoadhesivas de poli(met)-acrilato se usan ventajosamente polimerizaciones radicalarias convencionales. Para las polimerizaciones que transcurren por propagación radicalaria se utilizan preferiblemente sistemas de iniciación que llevan otros iniciadores radicalarios de la polimerización, sobre todo azo- o peroxocompuestos que forman radicales por descomposición térmica, aunque en principio son adecuados todos los iniciadores de acrilatos usuales y conocidos del especialista. La producción de radicales centrados en C está descrita en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. E19a, págs. 60-147. Estos métodos se utilizan con preferencia de manera análoga.

Son ejemplos de fuentes radicalarias los peróxidos e hidroperóxidos y los compuestos azoicos. Como ejemplos típicos, pero no exclusivos, de iniciadores radicalarios cabe mencionar en este caso: peroxodisulfato potásico, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*t*-butilo, azodiisobutironitrilo, ciclohexil-sulfonil acetil-peróxido, percarbonato de diisopropilo, peroato de *t*-butilo, benzopinacol. En una variante muy preferida, como iniciador radicalario se usa 1,1'-azo-bis-(ciclohexilnitrilo) (Vazo 88[®] de la firma DuPont) o azodiisobutironitrilo (AIBN).

Los pesos moleculares medios M_w de las masas autoadhesivas formadas en la polimerización radicalaria se eligen muy preferentemente de modo que estén comprendidos en un margen de 200.000 hasta 4.000.000 g/mol; especialmente para el uso posterior como adhesivos termofusibles se elaboran masas autoadhesivas con pesos moleculares medios M_w entre 400.000 y 1.400.000 g/mol. La determinación del peso molecular medio se realiza mediante cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) o espectrometría de masas con desorción/ionización de matriz asistida por láser (MALDI-MS).

La polimerización se puede llevar a cabo en masa, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. Se procura usar la menor cantidad posible de disolvente. Como disolventes orgánicos son apropiados los alcanos puros (p.ej. hexano, heptano, octano, isooctano), los hidrocarburos aromáticos (p.ej. benceno, tolueno, xileno), los ésteres (p.ej. acetato de etilo, propilo, butilo o hexilo), los hidrocarburos halogenados (p.ej. clorobenceno), los alcoholes (p.ej. metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter) y los éteres (p.ej. dietiléter, dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización acuosas se pueden efectuar en un codisolvente hidrófilo o miscible con agua, para asegurar que la mezcla reaccionante se halle en forma de fase homogénea durante la conversión del monómero. Los codisolventes ventajosamente utilizables para la presente invención se escogen del siguiente grupo, formado por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicol-éteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sus sales, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados alcohólicos, derivados de hidroxiéteres, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de ellos.

El tiempo de polimerización es de 2 hasta 72 horas, según el grado de conversión y la temperatura. Cuanto mayor pueda elegirse la temperatura de polimerización, es decir, cuanto mayor sea la estabilidad térmica de la mezcla reaccionante, menor será el tiempo de reacción resultante.

Al iniciar la polimerización es esencial el aporte de calor para la descomposición térmica de los iniciadores. La polimerización se puede iniciar calentando a 50-160°C, en función del tipo de iniciador térmicamente disociable.

Para preparar adhesivos termofusibles de acrilato también puede resultar ventajoso polimerizar las masas autoadhesivas de acrilato en masa. En este caso es especialmente apropiado el uso de la técnica de prepolimerización. La polimerización se inicia con luz UV, pero solamente se lleva a cabo hasta un 10-30%. A continuación, este si-

rope polimérico puede envolverse, p.ej. en láminas soldadas (en el caso más sencillo, en cubitos de hielo), y luego polimerizarse en agua hasta un grado de conversión elevado. Después estas perlas se pueden usar como adhesivo termofusible de acrilato, empleando con especialmente preferencia para el proceso de fusión materiales laminares que sean compatibles con el poliacrilato.

5

Otro método ventajoso para preparar las masas autoadhesivas de poli(met)acrilato es la polimerización aniónica. En este caso, como medio de reacción se utilizan preferentemente disolventes inertes como p.ej. hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos o también hidrocarburos aromáticos.

10

En este caso, el polímero vivo se representa generalmente por la estructura $P_L(A)-Me$, donde Me es un metal del grupo I, como p.ej. litio, sodio o potasio, y $P_L(A)$ es un bloque polimérico en crecimiento formado por los monómeros A. La masa molar del polímero a preparar se determina mediante la relación de concentración de iniciador a concentración de monómero. Iniciadores de polimerización apropiados son p.ej. n-propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, 2-naftil-litio, ciclohexil-litio u octil-litio, aunque dicha relación no pretende ser completa. Para polimerizar acrilatos también se conocen iniciadores a base de complejos de samario (Macromolecules, 1995, 28, 7886), los cuales pueden usarse aquí.

15

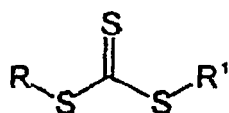
Asimismo se pueden usar iniciadores difuncionales, tales como 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitiobutano o 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-dilitioisobutano. También se pueden utilizar coiniciadores. Como coiniciadores son adecuados, entre otros, los halogenuros de litio, los alcóxidos de metales alcalinos o los compuestos de alquilaluminio. En una versión muy preferida, los ligandos y los coiniciadores se seleccionan de tal modo, que los monómeros acrílicos, como p.ej. el acrilato de n-butilo y el acrilato de 2-etilhexilo, se puedan polimerizar directamente, sin tener que generarlos en el polímero por transesterificación con el alcohol correspondiente.

20

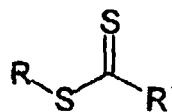
Para preparar masas autoadhesivas de poliacrilato con una distribución estrecha de pesos moleculares, también son adecuados los métodos de polimerización radicalaria controlada. Entonces se usa preferentemente en la polimerización un reactivo de control de la fórmula general:

25

30



(I)



(II)

35

donde R y R', escogidos independiente o igualmente entre sí, representan

40

- radicales alquilo C_1 hasta C_{18} , radicales alqueno C_3 hasta C_{18} , radicales alquino C_3 hasta C_{18} , ramificados y lineales; radicales alcoxi C_1 hasta C_{18} ;

45

- radicales alquilo C_1 hasta C_{18} , radicales alqueno C_3 hasta C_{18} , radicales alquino C_3 hasta C_{18} , sustituidos con al menos un grupo OH o un átomo de halógeno o un grupo sililéter;

50

- radicales heteroalquilo C_2-C_{18} con al menos un átomo de O y/o un grupo NR^* en la cadena carbonada, pudiendo ser R^* cualquier radical (sobre todo orgánico);

55

- radicales alquilo C_1-C_{18} , radicales alqueno C_3-C_{18} , radicales alquino C_3-C_{18} , sustituidos con al menos un grupo éster, un grupo amino, un grupo carbonato, un grupo ciano, un grupo isocianato y/o un grupo epoxi y/o con azufre;

60

- radicales cicloalquilo C_3-C_{12} ;

- radicales arilo o bencilo C_6-C_{18} ;

- hidrógeno.

Los reactivos de control del tipo (I) constan de modo preferente y más concreto de los compuestos siguientes:

65

En este caso los átomos de halógeno son preferiblemente F, Cl, Br o I, con más preferencia Cl y Br. Como radicales alquilo, alqueno y alquino en los distintos sustituyentes resultan muy adecuadas tanto las cadenas lineales como las ramificadas.

70

Ejemplos de radicales alquilo de 1 hasta 18 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, nonilo, decilo, undecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

ES 2 278 050 T3

ii) hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos y heterocíclicos de 1 hasta 20 átomos de carbono, que pueden ser saturados, insaturados o aromáticos,

iii) ésteres -COOR¹¹, alcóxidos -OR¹² y/o fosfonatos -PO(OR¹³)₂,

5 en que R¹¹, R¹² y R¹³ representan radicales del grupo ii).

Los compuestos de la estructura (Va) o (Vb) también pueden estar unidos a cadenas poliméricas de cualquier tipo (principalmente, de manera que al menos uno de los radicales arriba citados constituya una de dichas cadenas poliméricas) y por tanto se pueden emplear para construir las masas autoadhesivas de poliacrilato.

Como reguladores controlados para la polimerización se prefieren sobre todo los compuestos del siguiente tipo:

- 15 • 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxil (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimetil-4,5-ciclohexil-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hidroxilimina-PROXYL, 3-aminometil-PROXYL, 3-metoxi-PROXYL, 3-t-butil-PROXYL, 3,4-di-t-butil-PROXYL
- 20 • 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-benzofloxi-TEMPO, 4-metoxi-TEMPO, 4-cloro-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraetil-1-piperidiniloxil, 2,2,6-trimetil-6-til-1-piperidiniloxil
- N-terc.-butil 1-fenil-2-metilpropil nitróxido
- 25 • N-terc.-butil 1-(2-naftil)-2-metilpropil nitróxido
- N-terc.-butil 1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido
- N-terc.-butil 1-dibencilfosfono-2,2-dimetilpropil nitróxido
- 30 • N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfono-1-metiletil nitróxido
- di-t-butilnitróxido
- difenilnitróxido
- 35 • t-butil t-amil nitróxido

Del estado técnico pueden elegirse otros métodos de polimerización que permiten elaborar las masas autoadhesivas mediante procesos alternativos:

40 La patente US 4,581,429 A ya revela un proceso de polimerización radicalaria controlada, iniciada mediante un compuesto de fórmula R'R''N-O-Y, donde Y es un tipo de radical libre capaz de polimerizar monómeros insaturados. Sin embargo las reacciones suelen tener bajos rendimientos. El problema concreto es la polimerización de los acrilatos, que da lugar a rendimientos muy pobres y masas molares muy bajas. La patente WO 98/13392 A1 describe compuestos alcoxiámínicos de cadena abierta, que tienen un patrón simétrico de sustitución. La patente EP 735 052 A1 revela un proceso para preparar elastómeros termoplásticos con distribuciones estrechas de las masas molares. La patente WO 96/24620 A1 describe un proceso de polimerización mediante compuestos radicalarios muy específicos, como p.ej. nitróxidos fosforados a base de imidazolina. La patente WO 98/44008 A1 revela nitroxilos específicos basados en morfolin, piperazinonas y piperazinodionas. La patente DE 199 49 352 A1 refiere alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones radicalarias controladas. Los últimos desarrollos adecuados de las alcoxiaminas o de los respectivos nitróxidos libres mejoran la eficiencia en la preparación de poliacrilatos (Hawker, contribución al National Meeting de la American Chemical Society, primavera de 1997; Husemann, contribución al IUPAC World Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

55 Como método adicional de polimerización controlada, para sintetizar las masas autoadhesivas de poliacrilato puede utilizarse ventajosamente la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), empleando preferentemente como iniciadores halogenuros monofuncionales o difuncionales, secundarios o terciarios y, para separar el o los halogenuros, complejos de Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag o Au (ver patentes 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 más extensamente en los documentos de patente US 5,945,491 A, US 5,854,364 A y US 5,789,487 A.

Orientación, métodos de recubrimiento, equipamiento del material soporte con la masa autoadhesiva

65 Para preparar masas autoadhesivas orientadas, los polímeros arriba descritos se aplican, preferiblemente, como sistemas termofusibles (o sea en estado fundido). Por tanto, para el proceso de elaboración puede ser necesario eliminar el disolvente de la masa autoadhesiva. Para ello se pueden emplear en principio todos los métodos conocidos del especialista. Un proceso muy preferido es la concentración a través de una extrusora de simple o doble husillo. La

ES 2 278 050 T3

extrusora de doble husillo puede ser de accionamiento codireccional o contrapuesto. El disolvente o el agua se destila preferiblemente a través de varias etapas de vacío. Además se calienta a contracorriente según la temperatura de destilación del disolvente. Los contenidos restantes de disolvente son preferiblemente < 1%, más preferentemente < 0,5% y sobre todo < 0,2%. El adhesivo termofusible se trabaja en estado fundido.

5 En una forma de ejecución preferida la orientación se genera dentro de la masa autoadhesiva mediante el proceso de aplicación. Para su aplicación como adhesivo termofusible, y por tanto también para su orientación, pueden usarse varios métodos de recubrimiento. En una forma de ejecución las masas autoadhesivas de poliacrilato se aplican mediante un proceso de recubrimiento a rodillos y la orientación tiene lugar por estiraje. En el “Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology” [Manual tecnológico de adhesivos sensibles a la presión], de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989) se describen distintos métodos de recubrimiento a rodillos. En otra forma de ejecución, la orientación se consigue mediante la aplicación a través de una boquilla de producto fundido. En este caso se puede distinguir entre el método de contacto y el método sin contacto. Aquí la orientación puede generarse dentro de la boquilla, debido a su diseño, o también mediante un proceso posterior de estiraje, a la salida de la boquilla. La orientación se puede ajustar libremente. La relación de estiramiento se puede regular p.ej. mediante la anchura de la rendija de la boquilla. Siempre tiene lugar un estiramiento cuando el espesor de la capa del film autoadhesivo aplicado sobre el material soporte es menor que la anchura de la rendija de la boquilla.

20 En otro método preferido, la orientación se genera mediante recubrimiento por extrusión, el cual tiene lugar preferentemente con una boquilla de extrusión. Las boquillas de extrusión utilizadas pueden provenir ventajosamente de una de las tres categorías siguientes: boquilla en forma de T, de cola de pez o de arco. Cada una de ellas se distingue por la forma de su canal de flujo. La forma de la boquilla de extrusión también puede producir una orientación dentro del adhesivo termofusible. Aquí, además, por analogía con el recubrimiento mediante boquilla de producto fundido, también puede lograrse una orientación a la salida de la boquilla, estirando el film de cinta autoadhesiva.

25 Para preparar masas autoadhesivas de acrilato orientadas se prefiere sobre todo recubrir un soporte mediante una boquilla de arco, de manera que el movimiento relativo de la boquilla respecto al soporte deje una capa de polímero sobre aquél.

30 El lapso entre el recubrimiento y la reticulación conviene que sea pequeño. Según un proceso preferido se reticula tras menos de 60 minutos, según otro proceso de mayor preferencia tras menos de 3 minutos, en un proceso de máxima preferencia se reticula en línea tras menos de 5 segundos.

35 El material soporte dotado de la masa autoadhesiva puede ser una cinta adhesiva de simple o doble cara, con al menos un soporte permanente.

40 Según un procedimiento preferido, se recubre directamente un material soporte. La masa autoadhesiva se aplica preferentemente sobre un material soporte por una o ambas caras. Como materiales soporte sirven en principio las láminas, p.ej. de BOPP o MOPP, PET, PVC, o los papeles o velos (a base de celulosa o polímeros). También pueden emplearse espumas (p.ej. de PUR, PE, PE/EVA, EPDM, PP, silicona, etc.) o papeles separadores (papel de pergamino, papel kraft, papeles revestidos de poliolefinas) o láminas separadoras (PET, PP o PE, o combinaciones de estos materiales) como sustratos de aplicación.

45 Como alternativa también pueden troquelarse cintas autoadhesivas sin soporte. Entonces el material soporte provisto de masa autoadhesiva es un soporte temporal, sobre el cual se ha depositado de manera reversible el material que debe troquelarse, por ejemplo una cinta adhesiva sin soporte. Para ello son especialmente adecuados los materiales soporte recubiertos, como por ejemplo los papeles o láminas de separación antes descritos.

50 Dichos soportes temporales también se pueden usar como materiales de apoyo adicional, sobre todo para la estabilización durante el proceso de troquelado.

El material que debe troquelarse también puede ir recubierto ventajosamente con papel o lámina de separación, sobre todo para separar cada una de las bandas de masa autoadhesiva.

55 Los mejores efectos de orientación se consiguen por deposición sobre una superficie fría. Por lo tanto, el material soporte se tendría que enfriar directamente mediante un cilindro durante el recubrimiento. El cilindro puede refrigerarse por el exterior con una película líquida/de contacto o por el interior con un gas refrigerante. El gas refrigerante también puede emplearse para enfriar la masa autoadhesiva que sale de la boquilla de aplicación. En un proceso preferido, el cilindro se humecta con un medio de contacto que luego se halla entre el cilindro y el material soporte. Más abajo se describen formas de ejecución preferidas para la realización de esta técnica.

60 Para este proceso puede emplearse tanto una boquilla de producto fundido como una boquilla de extrusión. En un proceso muy preferido el cilindro se enfría a la temperatura ambiente y en un proceso de máxima preferencia por debajo de 10°C. El cilindro debe girar solidariamente.

65 Según otro proceso de este método de preparación, el cilindro también se usa para reticular la masa autoadhesiva orientada.

ES 2 278 050 T3

5 Para la reticulación UV se irradia con luz ultravioleta de onda corta, en un intervalo de longitud de onda de 200 hasta 400 nm, en función del fotoiniciador UV empleado, utilizando concretamente lámparas de mercurio de alta o media presión, que funcionan con una potencia de 80 hasta 240 W/cm. La intensidad de radiación se ajusta al rendimiento cuántico del respectivo fotoiniciador UV, al nivel de reticulación que debe establecerse y al grado de orientación.

10 La masa autoadhesiva de poliacrilato también puede reticularse mediante haces de electrones. Como dispositivos típicos de irradiación se pueden utilizar sistemas de cátodo lineal, sistemas de barrido y sistemas de cátodo segmentado, siempre que se trate de aceleradores de haces de electrones. En Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints [Procesos con haces de electrones, en Química y tecnología de la formulación UV y EB para recubrimientos, tintas y pinturas], volumen 1, 1991, SITA, Londres, se encuentra una descripción detallada del estado técnico y de los parámetros de proceso más importantes. Los voltajes de aceleración típicos están comprendidos en el intervalo entre 50 kV y 500 kV, con preferencia entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación utilizadas oscilan entre 5 y 150 kGy, sobre todo entre 20 y 100 kGy. También se pueden usar ambos métodos de reticulación u otros procedimientos que permitan emplear radiación de gran energía.

20 En otro método de preparación preferido, las masas autoadhesivas orientadas se aplican sobre un cilindro dotado de un medio de contacto, con el cual la masa autoadhesiva se puede enfriar muy rápidamente. Más tarde se lamina ventajosamente sobre el material soporte.

25 Además, como medio de contacto también se puede utilizar un material capaz de establecer un contacto entre la masa autoadhesiva y la superficie del cilindro, sobre todo un material que rellene los espacios huecos entre el material soporte y la superficie del cilindro (por ejemplo irregularidades en la superficie del cilindro, burbujas). Para llevar a cabo esta técnica, un cilindro giratorio refrigerado se recubre con un medio de contacto. En un procedimiento preferido, como medio de contacto se elige un líquido, como p.ej. agua.

30 Como aditivos para el agua como medio de contacto se dispone, por ejemplo, de alquil-alcoholes como etanol, propanol, butanol, hexanol, sin querer limitar la elección de los alcoholes mediante dichos ejemplos. También resultan especialmente ventajosos los alcoholes de cadena larga, poliglicoles, cetonas, aminas, carboxilatos, sulfonatos y análogos. Muchos de estos compuestos disminuyen la tensión superficial o incrementan la conductividad.

35 La tensión superficial también se puede disminuir añadiendo pequeñas cantidades de tensioactivos no iónicos y/o aniónicos y/o catiónicos al medio de contacto. En el caso más simple pueden emplearse detergentes comerciales o soluciones jabonosas, preferiblemente a una concentración de algunos g/l en agua como medio de contacto. Son particularmente adecuados los tensioactivos especiales que también pueden utilizarse a concentraciones más bajas. Aquí cabe mencionar como ejemplo los tensioactivos de sulfonio (p.ej. sales de β -di(hidroxi-alkil)sulfonio, también por ejemplo sales amónicas de ácido nonilfenilsulfónico etoxilado o copolímeros en bloque, sobre todo dibloque. Aquí hay que referirse especialmente al estado técnico bajo "surfactants" [agentes tensioactivos] en la Enciclopedia Ullmann de química industrial, sexta edición, 2000 publicación electrónica, Wiley-VCH, Weinheim 2000.

40 Como medios de contacto, los líquidos antes citados también pueden utilizarse sin adición de agua, tanto individualmente como combinados entre sí.

45 Para mejorar las características del medio de contacto (por ejemplo, para aumentar la resistencia al cizallamiento, reducir la transferencia de tensioactivos o similares al revestimiento superficial y, por tanto, mejorar las posibilidades de limpieza del producto final), al medio de contacto y/o a las sustancias auxiliares empleadas también se les pueden añadir ventajosamente sales, geles y aditivos análogos para aumentar la viscosidad.

50 Asimismo el cilindro puede ser macroscópicamente liso o tener una superficie algo estructurada. Ha dado buen resultado que posea una estructura superficial, en concreto una superficie rugosa. De esta manera puede mejorarse la humectación con el medio de contacto.

55 El proceso de recubrimiento se desarrolla especialmente bien si el cilindro es temperable, preferiblemente en un intervalo de -30°C hasta 200°C, sobre todo de 5°C hasta 25°C.

De modo preferente, el medio de contacto se extiende sobre el cilindro, pudiéndose emplear un segundo cilindro que toma el medio de contacto, para humectar continuamente el cilindro de recubrimiento. Pero también se puede aplicar sin tocarlo, por ejemplo mediante pulverización.

60 Para la variante del método de preparación, en que el cilindro se usa simultáneamente p.ej. para la reticulación con haces de electrones, suele emplearse un cilindro metálico con toma de tierra, que absorbe los electrones incidentes y la radiación X resultante.

65 Para impedir la corrosión, el cilindro suele estar recubierto con una capa protectora. Ésta se elige preferentemente de manera que el medio de contacto la humecte bien. En general la superficie es conductora, pero también puede ser útil que esté recubierta con una o varias capas de material aislante o semiconductor.

ES 2 278 050 T3

Si se usa un líquido como medio de contacto, puede procederse de manera excelente empleando un segundo cilindro, provisto ventajosamente de una superficie humectable o absorbente, el cual pasa por un baño donde se humecta o impregna con el medio de contacto y, al rozar con el primer cilindro, le aplica o extiende un film de dicho medio de contacto.

En un procedimiento preferido, la masa autoadhesiva se deposita y se reticula directamente sobre el cilindro provisto del medio de contacto. Aquí pueden emplearse igualmente los métodos y dispositivos ya descritos para la reticulación UV y ES. Tras la reticulación, la masa autoadhesiva orientada se transfiere a un material soporte. Pueden usarse los materiales soporte ya citados.

La intensidad de la orientación dentro de las masas autoadhesivas de acrilato depende del proceso de aplicación. La orientación se puede regular p.ej. mediante la temperatura de la boquilla y del recubrimiento, así como mediante el peso molecular de la masa autoadhesiva de poliacrilato.

El grado de orientación se puede ajustar libremente mediante el ancho de abertura de la boquilla. Cuanto más grueso sea el film de masa autoadhesiva extruido a través de la boquilla de aplicación, más fuertemente se podrá estirar la masa adhesiva sobre el material soporte, formando una película más delgada de masa autoadhesiva. Este proceso de estiramiento no solo se puede ajustar con la libre regulación del ancho de abertura de la boquilla, sino también variando a voluntad la velocidad de la banda receptora de material soporte.

La orientación de la masa adhesiva se puede medir con un polarímetro, por dicroísmo infrarrojo o por dispersión de rayos X. Es sabido que en las masas autoadhesivas de acrilato sin reticular, la orientación solo se mantiene en muchos casos durante algunos días. El sistema se relaja en reposo o durante el almacenamiento y pierde su dirección preferente. Con la reticulación posterior al recubrimiento puede intensificarse claramente este efecto. La relajación de las cadenas poliméricas orientadas converge hacia cero y ahora las masas autoadhesivas orientadas pueden conservar sin merma su dirección preferente durante un periodo de tiempo muy prolongado.

Además de medir la orientación mediante la determinación del valor Δn (ensayo C), también es apropiado medir la contracción del film suelto (ver ensayo B) para determinar la orientación y las propiedades anisotrópicas de la masa autoadhesiva.

Aparte de los métodos descritos, la orientación se puede generar también tras el recubrimiento. Para ello se usa preferentemente un material soporte dilatado, con lo cual la masa autoadhesiva se estira junto con el soporte. En tal caso también se pueden emplear las masas autoadhesivas de acrilato aplicadas convencionalmente en solución o en medio acuoso. En un procedimiento preferente, esta masa autoadhesiva estirada se reticula luego igualmente con radiación actínica.

Métodos de troquelado

En el método de la presente invención el proceso de troquelado se efectúa de modo discontinuo. Para este tipo de procesos de troquelado se usan, por ejemplo, bases planas de troquel, con resultados excelentes. El proceso de troquelado puede ser de corte superficial (de una capa) o a fondo (perforación). Conforme a ello se pueden realizar ventajosamente las siguientes variantes:

- El proceso de troquelado corta la masa autoadhesiva sobre el material soporte, separándola completamente,
- el proceso de troquelado corta la masa autoadhesiva sobre el material soporte, sin separarla completamente,
- el proceso de troquelado corta completamente el material soporte provisto de masa autoadhesiva,
- el proceso de troquelado no corta, o solo parcialmente, el material soporte provisto de masa autoadhesiva.

El material soporte dotado de la masa autoadhesiva puede introducirse ventajosamente en el proceso de troquelado de tal modo, que la dirección operativa (o sea, la dirección de máquina MD) coincida con la dirección preferente VR de la masa autoadhesiva o, en un procedimiento alternativo a éste, sea perpendicular a dicha dirección. De manera muy ventajosa, la masa autoadhesiva conducida a través del proceso de troquelado y las cuchillas del troquel se alinean mutuamente de tal modo, que los cortes del troquel corran, preferentemente, en sentido perpendicular a la dirección preferente de la masa autoadhesiva.

Entonces, el recubrimiento del material soporte con la masa autoadhesiva y el subsiguiente proceso de troquelado pueden efectuarse en línea, es decir, en una instalación combinada y/o de manera sucesiva y continua.

Como alternativa, también puede resultar ventajoso separar temporalmente y/o espacialmente el proceso de recubrimiento del proceso de troquelado.

Los procesos de troquelado pueden estar incluidos en otros procesos, de manera que el método según la presente invención incluya algunas o todas las etapas siguientes. Como ejemplo, se describe la elaboración de una cinta adhesiva de doble cara.

ES 2 278 050 T3

Variante A

Proceso discontinuo

- 5 1. *Desenrollado* de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara y del material auxiliar de separación siliconado.
2. *Laminación* por arriba de un material auxiliar de separación siliconado, sobre la cara adherente descubierta de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara, antes del troquelado plano.
- 10 3. *Proceso de troquelado plano*: corte del material auxiliar de separación siliconado y de la unión adhesiva. En el caso ideal las cuchillas del troquel solo penetran mínimamente en la superficie siliconada del material de separación original de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara.
- 15 4. *Eliminación del recorte sobrante*: separación de la matriz cortada. Las piezas troqueladas quedan sobre el material de separación original.
5. *Enrollamiento* del producto terminado (= piezas troqueladas sobre el material de separación original como soporte, cubiertas con material auxiliar de separación) y de la matriz cortada separada.

20 Variante B

Proceso discontinuo

- 25 1. *Desenrollado* de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara y del material auxiliar de separación siliconado.
2. *Laminación* de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara, con su cara adherente hacia abajo, sobre un material auxiliar de separación siliconado, antes del troquelado plano.
- 30 3. *Proceso de troquelado plano*: corte de la cinta adhesiva de ensayo de doble cara y de la unión adhesiva. En el caso ideal las cuchillas del troquel solo penetran mínimamente en la superficie siliconada del material auxiliar de separación siliconado.
- 35 4. *Eliminación del recorte sobrante*: separación de la matriz cortada. Las piezas troqueladas quedan sobre el material auxiliar de separación siliconado.
5. *Enrollamiento* del producto terminado (= piezas troqueladas sobre el material auxiliar de separación como soporte, cubiertas con material de separación original) con las piezas troqueladas y enrollamiento de la matriz cortada separada.

40 La velocidad con que el material soporte dotado de la masa autoadhesiva pasa por la instalación es, por ejemplo, de 0,1 m/min. hasta 100 m/min. En la práctica las velocidades de los procesos de troquelado corrientes hoy en día son de 10 hasta 30 m/min.

45 La fig. 2 y la fig. 3 muestran, como ejemplo, dos cortes de dichas instalaciones de troquelado, la fig. 2 con una estación de laminado, donde:

- 1 Unidad de troquelado plano
- 2 Separación de la matriz cortada
- 50 3 Desenrollado del material de separación siliconado
- 4 Desenrollado del material a troquelar, concretamente de la cinta adhesiva
- 55 5 Enrollamiento de la matriz cortada
- 6 Enrollamiento del producto terminado
- 7 Estación de tracción
- 60 8 Estación de laminación

Usos

65 Los productos troquelados que pueden obtenerse o se obtienen mediante una de las formas de ejecución del método según la presente invención se pueden utilizar como productos adhesivos de simple o doble cara, para pegar en el hogar y en la industria, sobre todo en la fabricación de automóviles, en la industria eléctrica y electrónica, para todos los objetos de montaje como p.ej. escudos, emblemas y teclados de lámina plástica, en el sector médico (emplastos,

ES 2 278 050 T3

apósitos) y similares, por mencionar solo algunos ejemplos de aplicaciones. En general las piezas troqueladas pueden emplearse donde actualmente se usan etiquetas adhesivas troqueladas de una cara y láminas adhesivas de doble cara.

Experimentos

5

A continuación, la presente invención se describe mediante experimentos, sin pretender limitarse innecesariamente a las muestras analizadas.

Se emplearon los siguientes métodos de ensayo.

10

Cromatografía de gel GPC (ensayo A)

El peso molecular medio M_w y la polidispersión PD se determinaron mediante cromatografía de gel. Como eluyente se empleó THF con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se efectuó a 25°C. Como columna previa se utilizó PSS-SDV, 5 μ , 10³ Å, ID 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplearon las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³, así como 10⁵ y 10⁶, de ID 8,0 mm x 300 mm, respectivamente. La concentración de las muestras fue de 4 g/l, el caudal de 1,0 ml por minuto. Se midió contra patrones de PMMA.

15
20

Medición de la contracción (ensayo B)

Paralelamente a la dirección de recubrimiento del adhesivo termofusible se recortaron tiras de al menos 30 mm de ancho y 20 cm de largo. Para gramajes de masa de 100 g/m² se laminaron 4 tiras superpuestas y para gramajes de masa de 50 g/m² se laminaron 8 tiras superpuestas, a fin de obtener grosores de capa comparables. Luego las piezas resultantes se cortaron exactamente a 20 mm de ancho y sobre los respectivos extremos se pegaron tiras de papel a una distancia de 15 cm. La muestra así preparada se colgó verticalmente a temperatura ambiente y se observó la variación de longitud con el tiempo, hasta que la muestra dejó de contraerse. La contracción se indicó en tanto por ciento como diferencia entre la longitud inicial y la longitud final, respecto a la longitud inicial. Para medir la orientación al cabo de mucho tiempo, las masas autoadhesivas aplicadas y orientadas se guardaron como muestras de tela durante un periodo prolongado de tiempo y luego se analizaron.

25
30

Medición de la birrefringencia (ensayo C)

Versión 1

Un espectrofotómetro modelo Uvikon 910 se dotó con dos filtros de polarización cruzados en el camino del rayo de la muestra. Los acrilatos orientados se fijaron entre dos portaobjetos. El grosor de capa de las muestras orientadas se midió mediante un palpador de espesores en ensayos previos. Las muestras así preparadas se colocaron en el rayo de medición del espectrofotómetro, de manera que su dirección orientada divergiera 45°, respectivamente, de los ejes ópticos de ambos filtros de polarización. Mediante una medición temporizada se observó la transmisión a través del tiempo.

35
40

Con los datos de transmisión se calculó luego la birrefringencia según la siguiente relación:

45

$$T = \text{sen}^2 (\pi \times R)$$

El retardo R se compone de:

50

$$R = \frac{d}{\lambda} \Delta n$$

55

La transmisión también se calcula según

60

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Por último la birrefringencia se calcula según

65

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsen \sqrt{T}$$

ES 2 278 050 T3

En las fórmulas:

d = espesor de la muestra

5 λ = longitud de onda

I_t = intensidad del rayo de luz emergente (transmitida)

10 I_0 = intensidad del rayo de luz incidente

Versión 2

15 La birrefringencia se midió con un dispositivo de ensayo análogo al que se describe en la Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, vol. 10, p. 505, 1987, como polariscopio circular. La luz emitida por un láser de cuerpo sólido bombeado por diodos, de longitud de onda $\lambda = 532$ nm, se polariza primero linealmente con un filtro de polarización y luego circularmente empleando una placa $\lambda/4$ de $\lambda = 532$ nm. El rayo láser así polarizado se dirige acto seguido a través de la masa de acrilato orientada. Como las masas de acrilato son muy transparentes, el rayo láser puede atravesar la masa prácticamente sin trabas. Cuando las moléculas poliméricas de la masa de acrilato están orientadas, la capacidad de polarización de la masa de acrilato varía según el ángulo de observación (birrefringencia).
20 Debido a este efecto, el vector de campo eléctrico del rayo láser polarizado circularmente sufre una rotación alrededor del eje de avance del rayo láser. Al salir de la muestra, el rayo láser así manipulado se dirige a través de una segunda placa $\lambda/4$ de $\lambda = 532$ nm cuyo eje óptico diverge 90° respecto al eje óptico de la primera placa $\lambda/4$. Tras este filtro va conectado un segundo filtro de polarización, que también diverge 90° del primer filtro polaroid. Al final se mide la intensidad del rayo láser con un fotosensor.

25 *Preparación de las muestras*

Polímero 1

30 Un reactor corriente de 200 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 2.400 g de ácido acrílico, 64 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 6,4 kg de N-isopropilacrilamida y 53,3 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 40 g de azoisobutironitrilo (AIBN). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 40 g de AIBN. A las 5 y 10 h se diluyó, respectivamente, con 15 kg
35 de acetona/isopropanol (95:5). A las 6 y 8 h se añadieron respectivamente 100 g de peroxidicarbonato de dicitclohexilo (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos respectivamente en 800 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 24 h y se enfrió a temperatura ambiente. La medición del peso molecular conforme al ensayo A dio un $M_w = 814.000$ g/mol con una polidispersión $M_w/M_n = 5,2$.

40 Polímero 2

Un reactor corriente de 200 l para polimerizaciones radicalarias se cargó con 1.200 g de ácido acrílico, 74 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 4,8 kg de N-isopropilacrilamida y 53,3 kg de acetona/isopropanol (95:5). Después de 45 minutos de pasar nitrógeno gas agitando, se calentó el reactor a 58°C y se añadieron 40 g de azoisobutironitrilo
45 (AIBN). A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a esta temperatura exterior. Tras 1 h de reacción se volvieron a añadir 40 g de AIBN. A las 5 y 10 h se diluyó, respectivamente, con 15 kg de acetona/isopropanol (95:5). A las 6 y 8 h se añadieron respectivamente 100 g de peroxidicarbonato de dicitclohexilo (Perkadox 16[®], de la firma Akzo Nobel) disueltos respectivamente en 800 g de acetona. La reacción se interrumpió a las 24 h y se enfrió a temperatura ambiente. La medición del peso molecular conforme al ensayo A dio un $M_w = 801.000$ g/mol con una polidispersión $M_w/M_n = 5,7$.

i) *Preparación de muestras para determinar la contracción*

55 Las masas autoadhesivas en solución se concentraron en una extrusora Bersdorff, con un caudal de unos 40 kg/h, a una temperatura de aprox. 115°C . Tras el proceso de concentración el contenido residual de disolvente quedó por debajo del 0,5% en peso. Después se aplicó sobre una lámina de PET de $12\ \mu\text{m}$, recubierta con $1,5\ \text{g/m}^2$ de silicona (polidimetilsiloxano), empleando una boquilla de extrusión de arco con una ranura de $300\ \mu\text{m}$ y una amplitud de recubrimiento de 33 cm, a una temperatura determinada (temperatura de la masa) y a una velocidad de banda de 10 m/min. Para un gramaje de masa de $100\ \text{g/m}^2$ (una capa de masa autoadhesiva de aprox. $100\ \mu\text{m}$) se ajustó una relación de estiramiento de 3:1; para un gramaje de masa de $50\ \text{g/m}^2$ (una capa de masa autoadhesiva de aprox. $50\ \mu\text{m}$) se ajustó una relación de estiramiento de 6:1.

65 La lámina de PET siliconada se condujo mediante un cilindro de acero giratorio refrigerado a 5°C . Por lo tanto, al depositarse el film autoadhesivo sobre la lámina de PET, la capa de masa autoadhesiva se enfrió enseguida. El gramaje de masa fue de 50 o $100\ \text{g/m}^2$. En el proceso en línea, la cinta autoadhesiva se reticuló luego con radiación UV o haces de electrones, tras un recorrido de la banda de unos 5 m.

ES 2 278 050 T3

Para la radiación electrónica, la reticulación se efectuó con un aparato de la firma Electron Crosslinking AB, Halmstad, Suecia. Para ello, la cinta autoadhesiva recubierta se hizo pasar, mediante un cilindro refrigerado estándar, a través de la ventana Lenard del acelerador. En la zona de irradiación se desalojó el oxígeno del aire barriendo con nitrógeno puro. La velocidad de la banda fue respectivamente de 10 m/min. Se irradió con una tensión de aceleración de 200 kV.

Para la radiación UV se usó una lámpara de mercurio de media presión de la firma Eltosch, con una intensidad de 160 W/cm². La dosis UV fue de aprox. 1,6 J/cm². Se irradió en atmósfera de aire.

Para determinar la contracción, y por consiguiente el grado de orientación, se llevó a cabo el ensayo B.

ii) Preparación de las cintas autoadhesivas orientadas para el proceso de troquelado

Se procedió de manera análoga a i). Pero como material soporte se usó una lámina de PET de 12 μm recién tratada mediante descarga corona. Se mantuvieron constantes todos los parámetros del proceso (velocidad de la banda, temperatura de recubrimiento, relación de estiramiento, masa autoadhesiva de poliacrilato, dosis de reticulación). Para preparar los productos troquelados, primero se aplicó la masa autoadhesiva sobre la lámina de PET tratada por corona, y después la cara autoadherente se tapó con un papel separador (papel de 120 μm recubierto con poliolefina (PE) y siliconado por ambas caras con 1,4 g/m² de polidimetilsiloxano, de la firma Loparex, o papel separador de pergamino, de 100 μm , siliconado por una cara, véase tabla 2). En segundo lugar, sobre la otra cara de la lámina de PET se laminó la masa autoadhesiva ya reticulada de i) aplicándola con un cilindro y deslaminando seguidamente la lámina de PET siliconada. Por último se enrolla la cinta autoadhesiva de doble cara.

La segunda etapa de la operación no es necesaria al elaborar una muestra adhesiva por una sola cara.

La fig. 4 presenta un esquema de la correspondiente muestra, donde:

- 1 Masa autoadhesiva anisótropa
- 2 Lámina soporte de PET, aquí de 12 μm
- 3 Masa autoadhesiva anisótropa
- 4 Material separador

iii) Preparación de las cintas autoadhesivas no orientadas para el proceso de troquelado

Las masas autoadhesivas en disolución se aplicaron sobre un papel separador siliconado (papel de 120 μm recubierto con poliolefina (PE) y siliconado por ambas caras con 1,4 g/m² de polidimetilsiloxano, de la firma Loparex, o papel separador de pergamino, de 100 μm , siliconado por una cara, véase tabla 2) (método de aplicación: barra extensora). En un canal de secado se eliminó el disolvente a través de varias zonas de temperatura, calentando en la primera a 50°C, luego a 80°C y en las tres últimas zonas a 100°C. La velocidad de la banda fue de 10 m/min. Después de la eliminación térmica del disolvente se pegó la lámina de PET de 12 μm de espesor. En una segunda etapa se aplicó nuevamente masa autoadhesiva disuelta sobre la lámina de PET de este compuesto. El disolvente se eliminó térmicamente. Por último se enrolla la cinta autoadhesiva de doble cara.

La segunda etapa de la operación no es necesaria al elaborar una muestra adhesiva por una sola cara.

Cinta autoadhesiva A

El polímero 1 se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

Cinta autoadhesiva B

El polímero 1 se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

Cinta autoadhesiva C

El polímero 1 se concentra según i) y según ii) se aplican 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

Cinta autoadhesiva D

El polímero 1 en disolución se mezcla con 0,5% en peso de isopropiltioxantona (Speedcure ITX, de la firma Rahn) respecto al polímero. A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 100 g/m² sobre una lámina de

ES 2 278 050 T3

PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis de radiación UV de 2,5 J/cm².

Cinta autoadhesiva E

5

El polímero 1 en disolución se mezcla con 0,5% en peso de isopropiltioxantona (Speedcure ITX, de la firma Rahn) respecto al polímero. A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis de radiación UV de 2,0 J/cm².

10

Cinta autoadhesiva F

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

15

Cinta autoadhesiva G

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

20

Cinta autoadhesiva H

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

30

Cinta autoadhesiva I

El polímero 1 en disolución se mezcla con 0,5% en peso de isopropiltioxantona (Speedcure ITX de la firma Rahn), con 2,5% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica, de la firma DRT). A continuación se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 150°C. Se reticuló con una dosis de radiación UV de 3,0 J/cm².

35

Cinta autoadhesiva J

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Luego se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 120°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

45

Cinta autoadhesiva K

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Luego se concentra según i) y según ii) se aplican 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 120°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

55

Cinta autoadhesiva L

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Seguidamente se concentra según i) y según ii) se aplican 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de aplicación fue de 120°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

60

Cinta autoadhesiva M

El polímero 1 se aplica en solución según iii) con 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET, de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

65

ES 2 278 050 T3

Cinta autoadhesiva N

El polímero 1 se aplica en solución según iii) con 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET, de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

Cinta autoadhesiva O

El polímero 1 se aplica en solución según iii) con 100 g/m² sobre una lámina de PET, de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 30 kGy.

Cinta autoadhesiva P

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). Luego se aplican en solución según iii) 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

Cinta autoadhesiva R

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). Después se aplican en solución según iii) 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

Cinta autoadhesiva S

El polímero 1 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato, de la firma Rahn) y con 30% en peso de DT 110 (resina terpenofenólica de la firma DRT). Seguidamente se aplican en solución según iii) 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 70 kGy.

Cinta autoadhesiva T

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Después se aplican en solución según iii) 2 x 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

Cinta autoadhesiva U

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Después se aplican en solución según iii) 2 x 50 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de grosor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

Cinta autoadhesiva V

El polímero 2 en solución se mezcla con 2% en peso de Genomer 4212[®] (poliuretandiacrilato de la firma Rahn), con 30% en peso de Novares TK 90[®] (resina de hidrocarburo C5-C9, de la firma VFT Rüttgers) y con 8% en peso de Reofos 65[®] (un oligofosfato de la firma Great Lakes Chemical). Después se aplican en disolución según iii) 100 g/m² sobre una lámina de PET de 12 μm de espesor. La temperatura de secado fue como máximo de 100°C. Se reticuló con una dosis ES de 60 kGy.

Como ejemplo de referencia para analizar el proceso de troquelado se utilizó además una cinta adhesiva "SCOTCH[®] 9690 Laminating Adhesive" (de 3M, Neuss, Alemania).

Resultados

En una primera etapa se prepararon 2 polímeros con un peso molecular medio M_w de aprox. 800.000 g/mol. Con estas masas autoadhesivas se elaboraron las cintas autoadhesivas A hasta V. Se analizaron cintas autoadhesivas de simple y doble cara, usando como material soporte una lámina de PET de 12 μm de espesor. Para juzgar la capacidad de troquelado en distintos procesos, se prepararon varias masas autoadhesivas diferentes.

Las cintas autoadhesivas A, B, C, D, E y M, N, O llevan como masa autoadhesiva un poliácrlato puro, sin adiciones. A y B solo se diferencian en el gramaje de masa aplicada. Las cintas autoadhesivas D y E son idénticas a las cintas A y B, y solo se diferencian por la adición de fotoiniciador UV y por el mecanismo de reticulación UV.

ES 2 278 050 T3

Las cintas autoadhesivas F, G, H, I y P, R, S contienen una mezcla poliacrilato/resina. Además llevan añadido un acrilato difuncional como reticulante. Debido a la adición de resina, las cintas autoadhesivas son mucho más adherentes. Las cintas autoadhesivas F y G se diferencian también en el gramaje de masa aplicada, y la I nuevamente por el mecanismo de reticulación UV.

Las cintas autoadhesivas J, K, L y T, U, V son muy pegajosas y tienen mucha fuerza de adherencia. Las cintas autoadhesivas corrientes, como T, U, V, con estas masas autoadhesivas pegajosas suelen troquelarse mal o no pueden troquelarse de ningún modo. Por tanto las cintas autoadhesivas J, K, L también se dotaron de una masa autoadhesiva muy blanda, pegajosa y orientada, cuyo polímero se basa en el poliacrilato 2.

En un primer examen se determinó el grado de orientación de cada masa autoadhesiva. Para el proceso de troquelado es fundamental el tipo de contracción de las masas auto-adhesivas orientadas, porque evita la confluencia de los productos troquelados. Por consiguiente, luego se determinó la contracción del film libre, para las cintas autoadhesivas A hasta V, combinando el método i) con el ensayo B. Los valores medidos están resumidos en la tabla 1.

La tabla 2 ofrece un resumen de las propiedades de los materiales utilizados como ejemplos para el troquelado.

Los ejemplos siguientes proporcionan una panorámica sobre la preparación de las piezas troqueladas, las condiciones de troquelado elegidas y los resultados observados, antes o después del proceso de troquelado, en función de la cinta adhesiva utilizada. La tabla 3 ofrece un resumen de los criterios de valoración para evaluar las pruebas de troquelado.

Resumen de los métodos de troquelado empleados

Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada

Se usó un troquel de base plana de la firma Melzer Maschinenbau GmbH (D-58332 Schwelm, Alemania). La anchura de rollo de los materiales adhesivos empleados fue de 130 mm. La anchura de rollo del material separador pegado por laminación era de 145 mm.

Las pruebas de troquelado con cintas adhesivas de doble cara se efectuaron por corte superficial sobre el material separador original (papel de 120 μm recubierto con poliolefina (PE) y siliconado por ambas caras) (proceso "kiss cut"). Antes del proceso de troquelado se laminó desde arriba un segundo material auxiliar de separación siliconado sobre la cara adhesiva destapada de la cinta adhesiva ensayada. Como material separador auxiliar se usó un papel separador de pergamino siliconado por una cara. El trayecto entre el proceso de troquelado y la separación de la matriz cortada fue de 310 mm. La separación tuvo lugar mediante una barra deflectora con un ángulo de desviación de 135°C. La velocidad del troquel fue de 2.200 golpes/h.

Las pruebas de troquelado con cintas adhesivas de una sola cara se efectuaron por corte superficial sobre un material separador auxiliar siliconado (proceso "kiss cut"). La cinta adhesiva probada se laminó antes del proceso de troquelado. Como material separador auxiliar se empleó un papel separador de pergamino siliconado por una cara (de 100 μm de grosor, de la firma Laufenberg, Krefeld, Alemania).

El trayecto entre el proceso de troquelado y la separación de la matriz recortada fue de 310 mm. La separación tuvo lugar mediante una barra deflectora, con un ángulo de desviación de 135°C. La velocidad del troquel fue de 2.200 golpes/h.

Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado

Se usó un troquel de base plana de la firma Melzer Maschinenbau GmbH (D-58332 Schwelm, Alemania). La anchura de rollo de los materiales adhesivos empleados fue de 130 mm. La anchura de rollo del material separador pegado por laminación era de 145 mm.

Las pruebas de troquelado con cintas adhesivas de doble cara se efectuaron por corte superficial sobre el material separador original (proceso "kiss cut"). Antes del proceso de troquelado se laminó desde arriba un segundo material auxiliar de separación siliconado sobre la cara adhesiva destapada de la cinta adhesiva ensayada. Como material separador auxiliar se utilizó un papel separador de pergamino siliconado por una cara. La velocidad del troquel fue de 2.500 golpes/h.

La matriz recortada no se eliminó durante el proceso de troquelado, sino manualmente tras 2 semanas de almacenamiento de las muestras.

Las pruebas de troquelado con cintas adhesivas de una sola cara se efectuaron por corte superficial sobre un material separador auxiliar siliconado (proceso "kiss cut"). La cinta adhesiva probada se laminó antes del proceso de troquelado. Como material separador auxiliar se empleó un papel separador de pergamino siliconado por una cara (de 100 μm de grosor, de la firma Laufenberg, Krefeld, Alemania).

La velocidad del troquel fue de 2.500 golpes/h.

ES 2 278 050 T3

La matriz recortada no se eliminó durante el proceso de troquelado, sino manualmente tras 2 semanas de almacenamiento de las muestras.

Ejemplos

5

Ejemplo 1

Producto pretendido

10 Piezas cuadradas sin segmentos de unión, cubiertas con material separador siliconado 1 (material separador auxiliar), troqueladas sobre un material soporte de separación siliconado 2 (material separador original). El diámetro de las piezas troqueladas es 14 mm de punta a punta. La fig. 5 muestra un esquema de tales piezas troqueladas sobre el material soporte (md = MD = dirección de la máquina), en la cual el número 1 señala las piezas troqueladas y el número 2 el material soporte.

15

Resultado

20 Con masas autoadhesivas de orientación anisótropa se pueden conseguir evidentes ventajas en todos los procesos de troquelado. Como productos de referencia también se troquelaron los correspondientes productos en disolvente. Como los productos termofusibles y los productos en disolvente son de idéntica receta hay que descartar claramente la influencia de la formulación como causa de la considerable mejora de la capacidad de troquelado.

25 Las cintas adhesivas T, U, V a base de disolvente solo pueden troquelarse limitadamente por la blandura de la masa adhesiva. Las respectivas muestras termofusibles orientadas J, K, L pueden troquelarse de modo excelente, en comparación con las anteriores.

La tabla 4 ofrece un resumen de todos los resultados de troquelado.

30 Además se troqueló una cinta adhesiva de la compañía 3M como producto comparativo. La cinta adhesiva de doble cara "Scotch (TM) 9690 Laminating Adhesive" dio unos resultados de troquelado igualmente malos. La tasa de fallos fue comparable a la de las cintas adhesivas basadas en disolvente de la tabla 4.

Ejemplo 2

Producto pretendido

40 Piezas cuadradas sin segmentos de unión, cubiertas con material separador siliconado 1 (material separador auxiliar), troqueladas sobre un material soporte de separación siliconado 2 (material separador original). El lado de una pieza troquelada tiene una longitud de 5 mm.

La fig. 6 representa un esquema de tales piezas troqueladas sobre el material soporte (md = MD = dirección de la máquina), en la cual el número 1 señala las piezas troqueladas y el número 2 el material soporte.

Resultados

45 La tabla 5 ofrece un resumen de los resultados de troquelado. Las cintas adhesivas orientadas presentan un bajo número de puntos defectuosos, y en la mayoría de las pruebas ninguno, en comparación con las muestras en disolvente.

50 La separación manual de la matriz recortada debe efectuarse en la dirección de la máquina. Si se efectúa en ángulo recto respecto a la dirección de la máquina se obtienen unas cuotas de fallos tan malas como las de las muestras en disolvente.

Ejemplo 3

Producto pretendido

60 Piezas circulares de material adherente por ambas caras, tapadas con material separador siliconado 1 (material separador auxiliar), troqueladas sobre un material soporte de separación siliconado 2 (material separador original). El diámetro de las piezas troqueladas es de 18 mm.

La fig. 7 representa un esquema de tales piezas troqueladas sobre el material soporte (md = MD = dirección de la máquina), en la cual el número 1 señala las piezas troqueladas y el número 2 el material soporte.

Resultados

65

Las piezas troqueladas circulares tienen una dificultad especial. La contracción provocada por la dilatación molecular solo tiene efecto en los bordes superior e inferior del círculo. La fig. 8 muestra detalladamente el efecto anisótropo en la pieza troquelada circular. VR indica la dirección de estiramiento. Las posiciones 1 de la pieza troquelada indican

ES 2 278 050 T3

zonas sin “fluencia en frío”, es decir, zonas en las que hay contracción. Las posiciones 2 indican zonas donde la masa autoadhesiva ha experimentado un reflujo (“contención” fuerte). Las posiciones 3 indican zonas de transición.

5 La matriz cortada se eliminó sin problemas, porque las zonas separadas en el proceso de eliminación de la matriz funcionan como “asidero”. También funcionó sin problemas la separación manual de la matriz según la dirección de orientación, tras 2 semanas de almacenamiento.

La tabla 6 resume los resultados de troquelado.

10 Ejemplo 4

Productos pretendidos

15 Piezas cuadradas de material adhesivo de doble cara con borde directo de unión, cubiertas con material separador siliconado 1 (material separador auxiliar), troqueladas sobre un material soporte de separación siliconado 2 (material separador original). El lado de una pieza troquelada tiene una longitud de 20 mm. La fig. 9 representa un esquema de tales piezas troqueladas sobre el material soporte (md = MD = dirección de máquina), en la cual el número 1 señala las piezas troqueladas y el número 2 el material soporte.

20 Los productos finales troquelados se probaron luego en un aparato automático dispensador de etiquetas. Para ello se usó la etiquetadora tesa “System 5/2”.

Resultados

25 La tabla 7 presenta un resumen de los resultados obtenidos. Las cintas adhesivas de simple o doble cara orientadas anisotrópicamente muestran claras ventajas durante el proceso de dispensación. En las pruebas de dispensación había que transferir una pieza troquelada autoadhesiva a una caja plegable de papel, respectivamente. Para ello las piezas troqueladas se extrajeron con el material soporte a través de un canto agudo de 90°. Todas las piezas troqueladas dotadas de masa autoadhesiva orientada anisotrópicamente no presentaron ningún efecto de fluencia en el borde común de contacto. Las piezas troqueladas se pudieron desprender individualmente sin problemas en el canto de dispensación y sin arrastrar consigo otras piezas sucesivas.

35 Las cintas adhesivas basadas en la tecnología al disolvente presentan fuertes efectos de fluencia en el borde común de contacto. Cuanto más blanda fue la masa autoadhesiva ensayada más problemas surgieron en el proceso de dispensación.

40 Un producto de la compañía 3M (“Scotch (TM) 9690 Laminating Adhesive”) ensayado del mismo modo tampoco tuvo un comportamiento de dispensación sin fallos. En parte, durante un proceso de desprendimiento se transfirieron hasta cuatro piezas troqueladas.

Ejemplo 5

45 En otras pruebas de troquelado se analizó el ensuciamiento de las cuchillas del troquel en función de la cinta adhesiva empleada. Los ensayos se realizaron respectivamente con 2.000 metros lineales del material de prueba. Después se hizo una valoración cualitativa de las cuchillas del troquel. La tabla 8 resume los resultados.

Resultado

50 Comparándolas con las masas autoadhesivas no orientadas, las masas autoadhesivas anisotrópicamente orientadas tienden a ensuciar bastante menos las cuchillas del troquel. Gracias a la menor fluencia de las masas autoadhesivas anisotrópicamente orientadas en la dirección de máquina, se reduce el tiempo de contacto entre las cuchillas troqueladoras y la masa autoadhesiva. Las cuchillas se ensucian menos y tienen un tiempo de servicio claramente más largo. Este efecto favorable resulta reforzado por la fuerza de contracción de las masas autoadhesivas orientadas anisotrópicamente. Los restos de adhesivo que se pegan a las cuchillas durante el proceso de troquelado se desprenden debido a la contracción.

Para comparar también se troqueló un producto de la firma 3M. La cinta adhesiva de doble cara “Scotch (TM) 9690 Laminating Adhesive” mostró una tendencia al ensuciamiento parecida a la de las muestras en disolvente ensayadas.

60 La fig. 1 presenta una ampliación microscópica de un borde de una pieza, después del proceso de troquelado. Se reconoce la contracción de la masa autoadhesiva causada por la orientación anisótropa. En este caso, la contracción del film libre según el método de ensayo B fue del 91%.

65

ES 2 278 050 T3

TABLA 1

Resumen de los valores de contracción determinados en el film libre (ensayo B)

Masa autoadhesiva para cinta autoadhesiva	Contracción del film libre Ensayo B
A	66%
B	72%
C	66%
D	56%
E	62%
F	63%
G	68%
H	63%
I	50%
J	59%
K	66%
L	59%
M	0%
N	0%
O	0%
P	0%
R	0%
S	0%
T	0%
U	0%
V	0%

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 2. Resumen de cintas adhesivas de simple y doble cara empleadas en las pruebas de troquelado. La tabla indica la estructura del producto, el método de elaboración y el tipo de reticulación empleado para preparar la cinta adhesiva. Como soporte se usó una lámina de PET de 12 μm de grosor, de la firma SKC, Corea.

Cinta adhesiva	Reticulación de la masa autoadhesiva	Método de preparación de la cinta adhesiva	Estructura del producto			
			Gramaje de masa: cara abierta	Gramaje de masa: cara tapada	Lámina soporte	Material separador
A	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 μm	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
B	ESH	Recubrimiento por termofusión	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
C	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ² (por una cara)	x		Papel separador de pergamino de 100 μm siliconado por una cara
D	UV	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ²	100 g/m ²	- " -	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras

(continuación)

Cinta adhesiva	Reticulación de la masa autoadhesiva	Método de preparación de la cinta adhesiva	Estructura del producto			
			Gramaje de masa: cara abierta	Gramaje de masa: cara tapada	Lámina soporte	Material separador
E	UV	Recubrimiento por termofusión	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
F	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 μm	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
G	ESH	Recubrimiento por termofusión	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
H	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ² (por una cara)	x	- " -	Papel separador de pergamino de 100 μm siliconado por una cara
I	UV	Recubrimiento por termofusión	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras

(continuación)

Cinta adhesiva	Reticulación de la masa autoadhesiva	Método de preparación de la cinta adhesiva	Estructura del producto			
			Gramaje de masa: cara abierta	Gramaje de masa: cara tapada	Lámina soporte	Material separador
J	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 μm	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
K	ESH	Recubrimiento por termofusión	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
L	ESH	Recubrimiento por termofusión	100 g/m ² (por una cara)	x	- " -	Papel separador de pergamino de 100 μm siliconado por una cara
M	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 μm	Papel de 120 μm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
N	ESH	Recubrimiento en solución	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
O	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ² (por una cara)	x	- " -	Papel separador de pergamino de 100 μm siliconado por una cara

(continuación)

Cinta adhesiva	Reticulación de la masa autoadhesiva	Método de preparación de la cinta adhesiva	Estructura del producto			
			Gramaje de masa: cara abierta	Gramaje de masa: cara tapada	Lámina soporte	Material separador
P	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 µm	Papel de 120 µm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
R	ESH	Recubrimiento en solución	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
S	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ² (por una cara)	x	- " -	Papel separador de pergamino de 100 µm siliconado por una cara
T	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ²	100 g/m ²	PET 12 µm	Papel de 120 µm revestido de poliolefina (PE) siliconado por ambas caras
U	ESH	Recubrimiento en solución	50 g/m ²	50 g/m ²	- " -	- " -
V	ESH	Recubrimiento en solución	100 g/m ² (por una cara)	x	- " -	Papel separador de pergamino de 100 µm siliconado por una cara

ES 2 278 050 T3

TABLA 3

Criterios para valorar la frecuencia de fallos en las pruebas de troquelado

Tasa de fallos	Valoración
0%	La matriz recortada se pudo separar sin problemas. En las pruebas de troquelado con 250 metros lineales no sale ninguna zona defectuosa, es decir, no se arrastró ninguna pieza troquelada durante el proceso de separación de la matriz.
1 - 99%	Porcentaje de imperfecciones (de piezas troqueladas defectuosas) sobre 250 metros lineales. La tasa de fallos se refiere al número total de piezas troqueladas posible en 250 metros lineales de la cinta adhesiva ensayada.
100%	La matriz recortada no se pudo separar de las piezas troqueladas. No salió ninguna pieza individual en 250 metros lineales.

TABLA 4

Resumen de las cintas adhesivas ensayadas y de los resultados de troquelado del ejemplo 1. La tabla 3 contiene los criterios de valoración aplicados

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	
	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado
A	0%	0%
B	0%	0%
C	0%	0%

ES 2 278 050 T3

TABLA 4 (continuación)

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	
	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado
D	0%	0%
E	0%	0%
F	0%	0%
G	0%	0%
H	0%	0%
I	0%	0%
J	0%	8%
K	0%	5%
L	0%	4%
M	51%	100%
N	47%	100%
O	23%	100%
P	85%	100%
R	71%	100%
S	69%	100%
T	92%	100%
U	62%	100%
V	51%	100%
3M 9690[®]	64%	100%

ES 2 278 050 T3

TABLA 5

Resumen de las cintas adhesivas ensayadas y de los resultados de troquelado del ejemplo 2. La tabla 3 contiene los criterios de valoración aplicados

5

10

15

20

25

30

35

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	
	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado
F	0%	0%
G	0%	0%
J	0%	3%
K	0%	0%
P	37%	81%
R	28%	67%
T	87%	86%
U	75%	51%

40

TABLA 6

Resumen de las cintas adhesivas ensayadas y de los resultados de troquelado del ejemplo 3. La tabla 3 contiene los criterios de valoración aplicados

45

50

55

60

65

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	
	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado
F	0%	1%
G	0%	0%
J	0%	3%
K	0%	0%

ES 2 278 050 T3

TABLA 6 (continuación)

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	
	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	Troquelado plano con separación manual de la matriz recortada tras el proceso de troquelado
P	34%	100%
R	31%	100%
T	79%	100%
U	64%	100%

TABLA 7

Resumen de las cintas adhesivas ensayadas y de los resultados de troquelado del ejemplo 4. La tabla 3 contiene los criterios de valoración aplicados

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	Valoración de las propiedades de dispensación
J Proceso de termofusión	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	En 250 metros lineales pueden dispensarse piezas troqueladas sin mermas
T (muestra comparativa con J) Proceso en solución		En parte no pueden individualizarse piezas troqueladas. Se transfieren 2 piezas juntas al objeto dispensado.
F Proceso de termofusión		En 250 metros lineales pueden dispensarse piezas troqueladas sin mermas
P (muestra comparativa con F) Proceso en solución		En parte no pueden individualizarse piezas troqueladas. Se transfieren 2 piezas juntas al objeto dispensado.

ES 2 278 050 T3

TABLA 7 (continuación)

Cinta adhesiva	Proceso de troquelado	Valoración de las propiedades de dispensación
L Proceso de termofusión	Troquelado plano con separación semicontinua de la matriz recortada	En 250 metros lineales pueden dispensarse piezas troqueladas sin mermas
V (muestra comparativa con L) Proceso en solución		En parte no pueden individualizarse piezas troqueladas. Se transfieren 2 piezas juntas al objeto dispensado.
3M 9690		En parte no pueden individualizarse piezas troqueladas. Se transfieren hasta 4 piezas juntas al objeto dispensado.

TABLA 8

Resultados del ensuciamiento de las cuchillas del troquel

Cinta adhesiva	Método de preparación	Valoración del ensuciamiento de las cuchillas del troquel
J	Proceso de termofusión	Ligero ensuciamiento de las cuchillas con masa autoadhesiva
T (muestra comparativa con J)	Proceso en solución	Marcado ensuciamiento de las cuchillas con masa autoadhesiva
F	Proceso de termofusión	Ningún ensuciamiento de las cuchillas con masa autoadhesiva
P (muestra comparativa con F)	Proceso en solución	Fuerte ensuciamiento de las cuchillas con masa autoadhesiva
3M 9690		Marcado ensuciamiento de las cuchillas con masa autoadhesiva

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar piezas troqueladas autoadhesivas, con material soporte provisto de masa autoadhesiva, **caracterizado** porque
- como masa autoadhesiva se utiliza una orientada de tal manera que posee una dirección preferente,
 - el proceso de troquelado tiene lugar discontinuamente.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el proceso de troquelado se efectúa con una base plana.
- 15 3. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva orientada presenta una contracción de al menos un 3%, determinada según el ensayo B (medición de la contracción del film libre).
- 20 4. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el índice de refracción n_{VR} medido en dirección preferente es superior al índice de refracción n_{SR} medido en una dirección perpendicular a la dirección preferente.
- 25 5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la diferencia $\Delta n = n_{VR} - n_{SR}$ es como mínimo de $1 \cdot 10^{-5}$.
- 30 6. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como masa autoadhesiva se emplea una a base de poliacrilato y/o de polimetacrilato.
- 35 7. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el material soporte provisto de masa autoadhesiva es una cinta adhesiva, de simple o doble cara, con al menos un soporte permanente.
- 40 8. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el material soporte dotado de masa autoadhesiva es un soporte temporal, sobre el que se deposita de manera reversible el material a troquelar.
- 45 9. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el proceso de troquelado divide completamente la masa autoadhesiva sobre el material soporte.
- 50 10. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el proceso de troquelado no divide completamente la masa autoadhesiva sobre el material soporte.
- 55 11. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el proceso de troquelado divide totalmente el material soporte dotado de masa autoadhesiva.
- 60 12. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el proceso de troquelado no divide el material soporte dotado de masa autoadhesiva, o solo lo divide parcialmente.
- 65

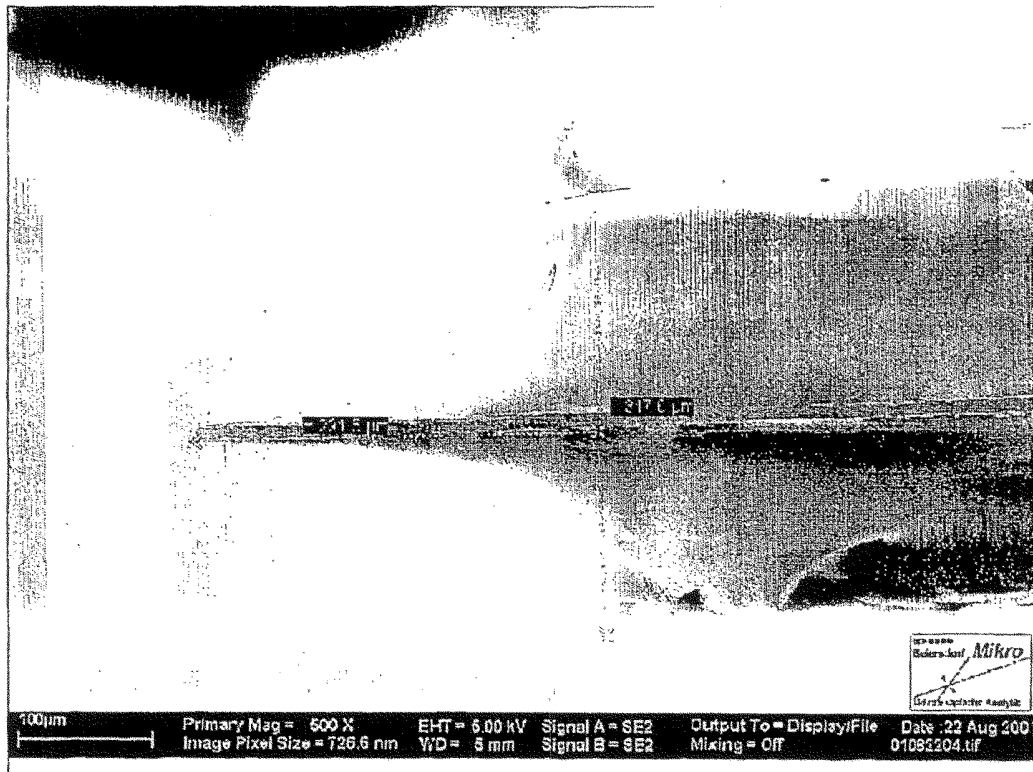


Fig. 1

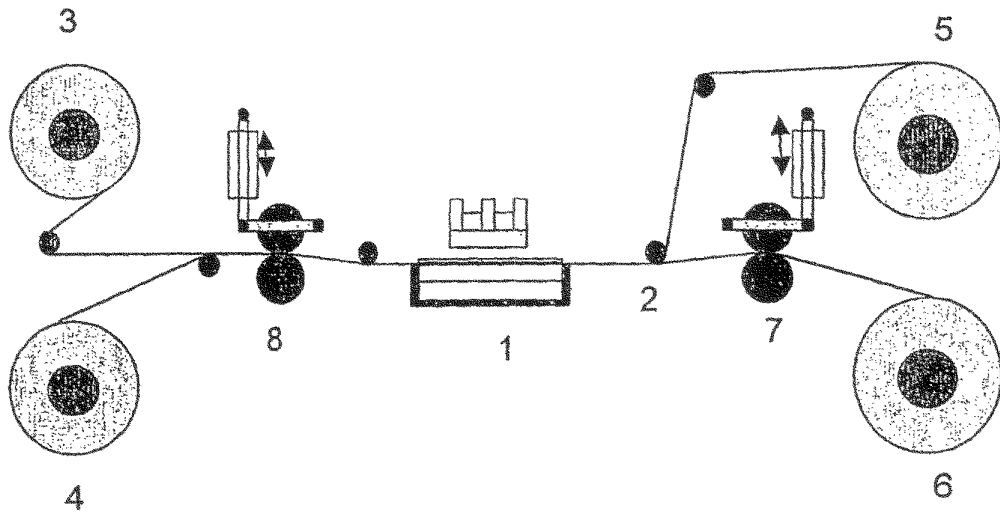


Fig. 2

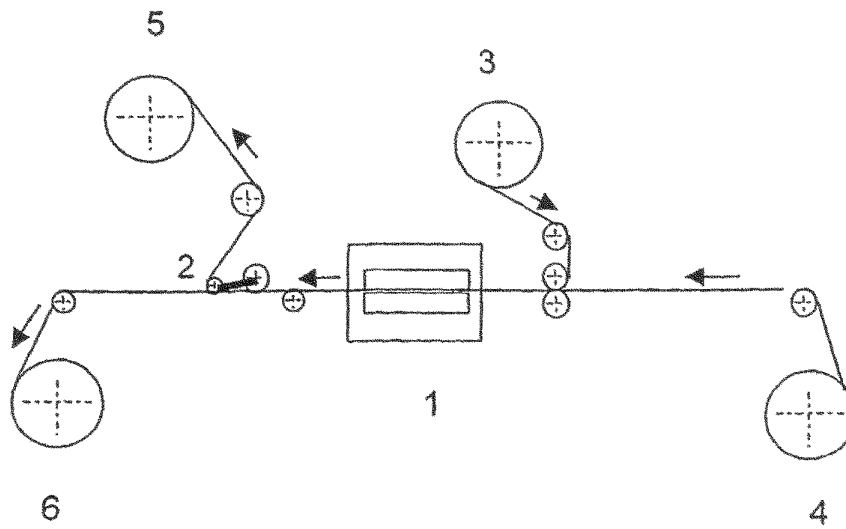


Fig. 3

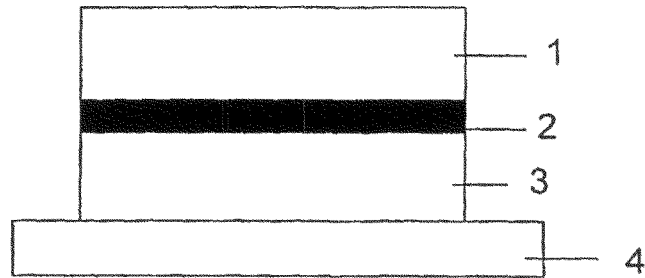


Fig. 4

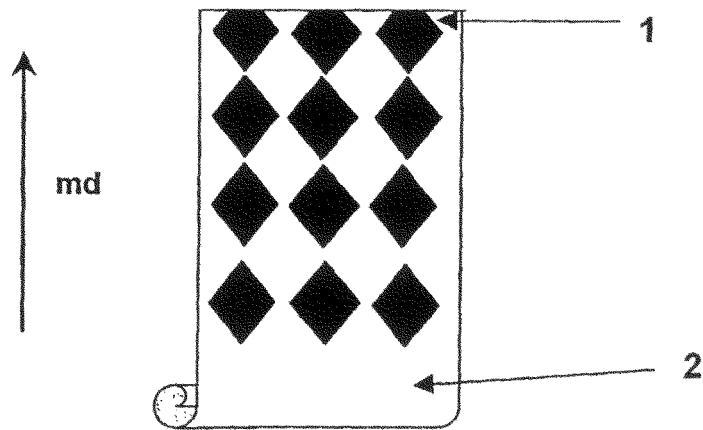


Fig. 5

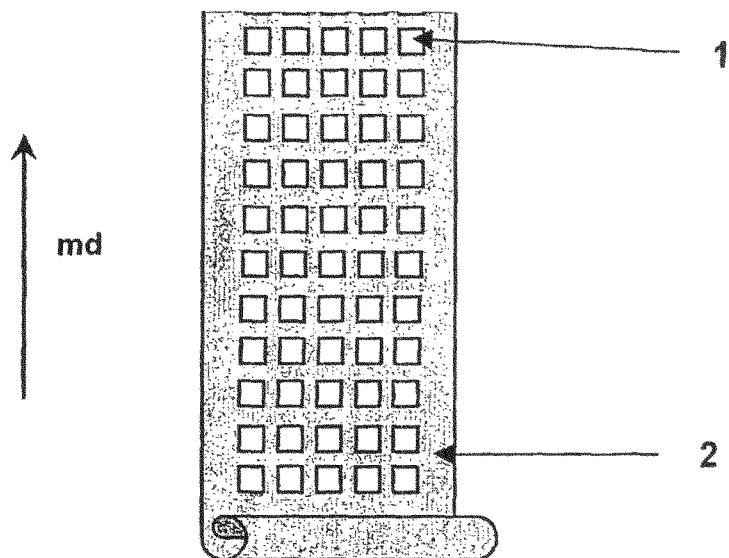


Fig. 6

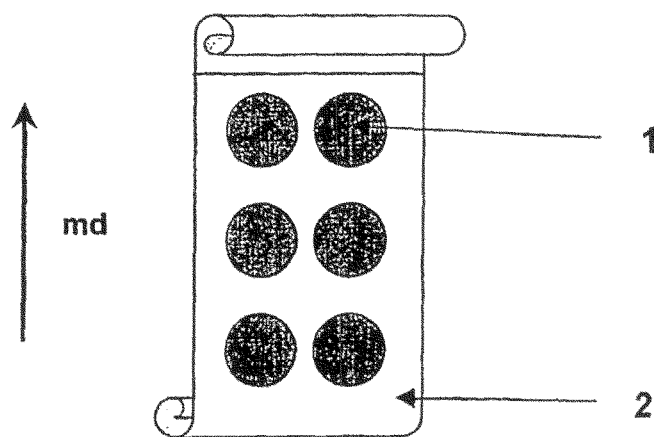


Fig. 7

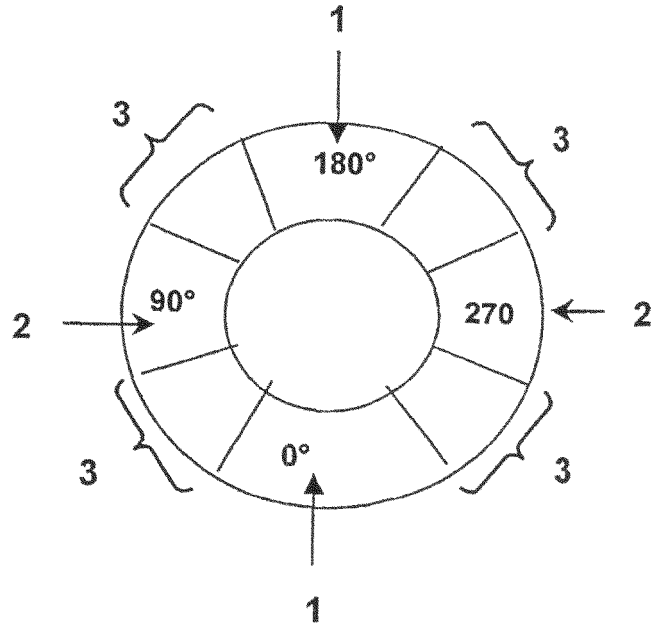


Fig. 8

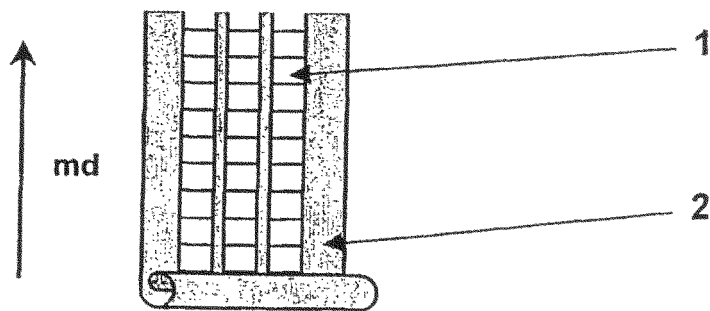


Fig. 9