

359600



Case 12-Ph-bs

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CINTAS O LAMINAS AUTOADHESIVAS", a favor de la firma alemana BEIERSDORF AG., residente en HAMBURGO (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cintas y láminas autoadhesivas, en las que se aplica un copolímero de éster de ácido acrílico de bajo peso molecular y fácilmente extensible, en estado
5. exento de disolvente o aproximadamente exento de disolvente, tras adición de una dosis escasa de un catalizador y/o un compuesto polifuncional sobre un soporte flexible y se somete a éste seguidamente a un endurecimiento (reticulación) mediante acción de calor durante breve tiempo a
  10. temperaturas relativamente bajas, con lo cual se forma una

**POOR  
QUALITY**



capa adhesiva con las propiedades de una buena masa autoadhesiva.

- Las masas autoadhesivas a base de ésteres de ácido poliacrílico o de copolímeros de éster de ácido acrílico, que son más estables frente a la acción del oxígeno y la luz que las masas adhesivas a base de caucho y que además dan capas adhesivas claras e incoloras, se utilizan en forma creciente para la preparación de artículos autoadhesivos de clases diferentes. Muestran sin embargo, por otro lado termoplasticidad, fluencia en frío y a causa de su fácil solubilidad en disolventes orgánicos, una gran sensibilidad frente a tales disolventes, que merma su utilidad a objetos de aplicación determinados.
- 5.
- 10.

- Para la preparación de cintas autoadhesivas estables frente a los disolventes, al calor y a la intemperie se propuso preparar copolímeros de ésteres de ácido acrílico con aquellos monómeros que contienen en la molécula grupos aptos para reacción y éstos tras la aplicación sobre un soporte flexible en forma laminar o fibrosa se hacen reaccionar a continuación sobre el soporte o meramente mediante acción del calor con o sin adición de un catalizador (polimerizado autorreticulado) o con compuestos polifuncionales adicionales.
- 15.
- 20.

- En estos copolímeros de ésteres de ácido poliacrílico o de ésteres de ácido acrílico conocidos se trata de
- 20.



- polímeros, relativamente de elevado peso molecular y alta viscosidad, considerablemente sólidos a temperatura normal, que para la preparación de cintas o láminas autoadhesivas se extienden en forma de soluciones en un disolvente orgánico o en forma de dispersiones acuosas sobre el material
5. de soporte, en el que se forma luego la capa adherente por presión, tras separación del agua o del disolvente mediante dispositivos de secado y eventualmente otra acción de calor.
  10. La utilización de soluciones para recubrir soportes requiere el empleo de máquinas caras para recuperar el disolvente, cuya instalación requiere mucho espacio, así como la construcción de conductos de aspiración de gran rendimiento. Frecuentemente son inevitables pérdidas importantes de disolvente a pesar de las importantes inversiones para la instalación prevista recuperadora del disolvente.
  15. La velocidad de producción de las cintas o láminas autoadhesivas preparadas de tal forma se determina esencialmente por la velocidad de secado comparativamente pequeña de las
  20. cintas o láminas autoadhesivas. Además otra desventaja de esta clase de recubrimiento es que la mayoría de los disolventes que entran en consideración para este objeto son fácilmente inflamables y sus vapores forman mezclas explosivas con el oxígeno del aire, lo que hace necesario máquinas y
  25. locales protegidos contra la explosión, por lo que estos



locales deben estar en general fuertemente humedecidos para evitar una formación de chispas por carga electrostática. Ya que el disolvente constituye por lo menos el 50% de la masa a aplicar extensible, encarece además la preparación y transporte de las masas.

5.

En comparación a ello, la utilización de dispersiones acuosas en lugar de soluciones para aplicar el polimerizado o copolímero adhesivo, aparte del hecho de que éstas requieren tiempos de secado especialmente largos si se trata de materiales de soporte impermeables al agua y al vapor de agua, presentan sin embargo la desventaja de que las sustancias (emulsores) o estabilizadores tensioactivos no volatilizables, acuosolubles, usualmente utilizadas para la preparación de las dispersiones repercuten con frecuencia desfavorablemente sobre la resistencia al agua de la capa adhesiva formada tras el secado sobre el soporte.

10.

15.

Además se conoce la preparación de cintas autoadhesivas, en las que masas de adhesivo plastificadas, exentas de disolvente, a base de caucho natural o sintético, que pueden transformarse a temperaturas elevadas en un estado extensible de baja viscosidad, se aplican sobre un soporte mediante rodillos calentados ( calandria ) o una extrusora calentada.

20.

También es conocido preparar masas fundidas a partir de resinas sintéticas apropiadas, como por ejemplo, a

25.



28 C.

partir de una mezcla de éteres polivinílicos de diferentes grados de polimerización y aplicar éstas en estado caliente y baja viscosidad, sobre un soporte mediante dispositivos extendedores usuales.

5. La desventaja de estas masas autoadhesivas aplicables, exentas de disolvente reside en que son sensibles al calor por lo cual se hallan limitadas en su utilización y no poseen baja viscosidad para poderse trabajar a temperatura ambiente.
10. Para eliminar esta desventaja se propone con respecto a las masas autoadhesivas a base de copolímeros de ésteres de ácido acrílico, preparar cintas y láminas autoadhesivas, caracterizadas por aplicar sobre un soporte la mezcla de monómeros líquida, polimerizable o un prepolimerizado correspondiente, y realizar la polimerización, que conduce a la formación de la capa autoadherente sobre el soporte, mediante irradiación con luz ultravioleta (solicitud de patente holandesa 6601711). En conexión a esto se propone aplicar sobre un soporte un copolímero de éster
20. vinílico y éster acrílico con promedio de peso molecular bajo, en forma de una masa fundida caliente y efectuar la ulterior polimerización o bien reticulación para formar una masa autoadhesiva, en presencia de un aceptor de oxígeno, sobre el soporte mediante irradiación ultravioleta con
25. una longitud de onda entre 2000 y 3000 Å (publicación



de patente alemana nº 1.192.769, en especial ejemplo III).

El procedimiento para la preparación de cintas y láminas autoadhesivas bajo utilización de una irradiación electromagnética en una zona de longitud de onda determi-

5. nada requiere un equipo de aparatos complicados y voluminosos, que repercute entre otros en comparativamente baja velocidad de producción así como la utilización preferente de sustancias extrañas (aceptores de oxígeno) para la transmisión de la energía de irradiación.

10. El objeto de la invención es alcanzar un procedimiento para la preparación de cintas y láminas autoadhesivas a base de copolímeros de ésteres de ácido acrílico que permite la aplicación sobre un soporte, de tales copolímeros ya a temperatura ambiente en estado exento de disolventes,
15. es decir sin utilización de disolventes orgánicos o de agua, mediante dispositivos de recubrimiento usuales y transformar la capa de baja viscosidad obtenida del copolímero sobre el soporte, al que se adicionó antes de la aplicación una pequeña dosis de un catalizador y/o de un compuesto poli-
20. funcional, mediante acción de calor por breve tiempo (endurecimiento) en una capa autoadhesiva que se pega sólidamente sobre el soporte con buena estabilidad al calor.

- Otro objeto de la invención consiste en el desarrollo y utilización de tales copolímeros, que se pueden
25. endurecer o bien reticular tras adición de una pequeña





- o sus mezclas, y
- b) aproximadamente 0,05 a 15 partes en peso de uno o varios monómeros polimerizables, que además de enlaces dobles polimerizables contienen
5. uno o varios grupos aptos para reacción en la molécula,

al cual se adicionó una dosis pequeña de un catalizador y/o un compuesto polifuncional, y sobre este soporte se transforma a continuación mediante acción de calor durante breve tiempo (endurecimiento) en una capa autoadhesiva de buena fuerza de cohesión y estabilidad al calor.

10.

Bajo el concepto "ésteres de ácido acrílico inferiores" son de comprender en especial ésteres alquílicos de ácido acrílico, que muestran en el radical de alcohol alquílico de 1 a 3 átomos de carbono; entre los ésteres vinílicos, que pueden substituir parcialmente los componentes de ésteres alquílicos de ácido acrílico, es ventajoso el acetato vinílico.

15.

Para la copolimerización con los monómeros del componente (a) son apropiados en calidad de comonómeros con grupos aptos para reacción (componente (b)) en la zona de dosis indicada, aquellos monómeros que muestran uno o varios grupos reactivos, como por ejemplo grupos epóxidos, carboxílicos, hidroxílicos, de isocianato, por ejemplo acrilato glicídílico, metacrilato glicídílico, éter alilglicídílico,

20.

25.



- acroleína, dicetenas, anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido metilenglutárico, éster dietílico del ácido acrílico, 2-isocianatoéster del ácido acrílico o sus uretanos, amida de ácido acrílico,
5. amida de ácido metacrílico, amida de ácido metilacrílico, N,N-dimetilamida del ácido acrílico, metilolacrilamida, metilolmetacrilamida, así como sus éteres o bases de Schiff, metacrilato hidroxietílico, metacrilato hidroxipropílico, butenol-3, alcohol alílico o sus mezclas. Además pueden uti-
10. lizarse para el mismo objeto aparte de los monómeros citados asimismo otros con grupos reactivos en la zona de dosis indicada.

- La dosis precisa de o bien de los monómeros utilizables con grupos reactivos en la molécula (componente
15. b), para la copolimerización con los monómeros del componente (a) depende de la clase y aptitud reaccional de o bien de los monómeros, que está condicionada por otra parte por el número de los grupos aptos para reacción en la molécula. Según el caso, de vez en cuando los monómeros precisan una
20. regulación especial. Sin embargo esto puede ser averiguado fácilmente por el técnico a base de su pericia mediante una simple prueba. Además es de considerar que la elección de los monómeros, que deben copolimerizar entre sí, se realiza de forma que en estado polimerizado bajo condiciones
25. normales se obtienen copolímeros, que tienen a lo sumo



la cohesión de una masa autoadhesiva usual, que sin embargo no debe ser en ningún caso del tipo de barniz.

La preparación de los copolímeros se efectúa en forma usual bajo utilización de aquellos iniciadores (cata-

5. lizadores de polimerización) que solo llevan a reacción los dobles enlaces de las moléculas de monómero, por ejemplo formadores de radical, como peróxido de benzoilo, peróxido di-tercibutílico o nitrilo del ácido alfa, alfa'-azodiisobutírico o de catalizadores Redox o de sistemas catalizadores
10. catalizados con metal pesado, en donde la polimerización puede realizarse de preferencia en substancia, es decir sin utilización de un disolvente o diluyente. Se configuran las condiciones de polimerización, por ejemplo mediante utilización de sustancias reguladoras, como mercaptano
15. laurílico o éster o, o-diisopropílico del ácido ditiobis-(tiofórmico) = dipróxido, mediante elevada concentración de iniciador y mediante variación de la duración y temperatura de la polimerización, y se realiza la elección de los monómeros a polimerizar conjuntamente de forma que se obtienen copolímeros de menor grosos de molécula (valor K
20. inferior) y menor viscosidad, que muestran tal consistencia que pueden extenderse inmediatamente sobre soportes flexibles de diferentes clases, es decir sin utilización de un disolvente o diluyente, bajo utilización de dispositivos recubri-



dores usuales. Los copolímeros así preparados deben estar exentos lo más posible de monómeros, ya que dosis más grandes de monómeros en el copolímero actúan como disolvente.

- Antes de la utilización para recubrir soportes,
5. deben mezclarse los copolímeros con los aditivos necesarios para la ulterior reacción (reticulación). Estos pueden constar de un catalizador y/o de uno o varios compuestos polifuncionales.

- Como catalizador se pueden utilizar ácidos, como
10. el ácido octilfosfórico o el ácido p-toluensulfónico, o compuestos metálicos, como cloruro de zinc o dilaurato dibutilestánnico, en dosis de 2% máximo, ventajosamente 1% y menos según la clase del catalizador elegido, calculada sobre el copolímero. El catalizador puede adicionarse al
15. copolímero eventualmente en forma de una solución en agua o un alcohol inferior volátil.

- Como compuestos polifuncionales, que son capaces de reacción con grupos aptos para reacción del copolímero, por ejemplo con grupos epóxidos, carboxílicos, hidroxílicos
20. o de isocianato, son apropiados para el procedimiento según la invención, en especial poliisocianatos y sus productos de reacción, polialquilenpoliaminas, como por ejemplo hexametilendiamina, alcanolaminas, como por ejemplo trietanolamina, así como compuestos epoxi. Las dosis a utilizar
25. en cada caso dependen de la clase del compuesto polifun-



cional elegido; sin embargo no deben rebasar en general el 15% (calculado sobre el copolímero).

- Poliisocianatos y sus productos de reacción utilizables para procedimientos según la invención son por ejemplo:
5. toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,6-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, 4,4',4''-trifenilmetantriisocianato, productos de reacción que contienen grupos de isocianato de alcoholes polivalentes con poliisocianatos,
  10. por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 3 moles de diisocianato toluilénico, isocianatos trimerizados y polimerizados y los llamados desdobladores de isocianato (isocianatos enmascarados), que primero pueden poner en libertad a temperatura elevada
  15. grupos de isocianato, como por ejemplo productos de reacción de poliisocianatos con fenoles.

- Para acelerar la reacción de poliisocianatos con grupos hidroxílicos del copolímero pueden utilizarse como catalizadores, aminas terciarias o compuestos organometálicos, como por ejemplo, dilaurato dibutil-estánnico.
- 20.

- Los poliisocianatos o sus productos de reacción pueden asimismo adicionarse al copolímero en forma de una solución en un disolvente orgánico. Disolventes apropiados son por ejemplo éster etílico del ácido acético, éster butílico del ácido acético, eteresteres, como diacetato
- 25.



de etilglicol, y aromáticos, como benceno, tolueno o xileno.

Al mezclar los aditivos (catalizadores, compuestos polifuncionales) al copolímero se produce muchas veces ya a temperatura ambiente una lenta reacción. Para evitar el gelificado que se presenta en la mezcla, que luego ya no es apropiada para recubrir soportes, se recomienda mezclar aditivos al copolímero un poco antes de la realización del recubrimiento. Esto se realiza más convenientemente al utilizar una pequeña cámara de mezcla inmediatamente antes del dispositivo de recubrimiento en la que copolímeros y aditivos, los últimos eventualmente disueltos en una pequeña dosis de un disolvente no inflamable, se dosifican nuevamente bombardeando y se mezclan entre sí.

A las masas de recubrimiento se pueden adicionar además en pequeñas dosis resinas adhesivas, materias de carga, colorantes o pigmentos para lograr efectos especiales.

El recubrimiento de los soportes flexibles en forma de lámina o fibrosos puede efectuarse mediante dispositivos recubridores usuales, por ejemplo mediante máquina recubridora por rasqueta, máquina recubridora por extensión o mediante recubridora de rodillos.

Como soportes flexibles pueden utilizarse en el procedimiento según la invención láminas de material sintética o de materias naturales modificadas, papel, tejidos



de todas clases, material no tejido, así como láminas metálicas, láminas de resina sintética metalizadas, tejidos de asbesto y de fibra de vidrio, de forma que para la elección de un material de soporte apropiado

5. existen muchas posibilidades.

Inmediatamente después del dispositivo recubridor se calienta el soporte flexible recubierto de unos 2 a 20 minutos a una temperatura desde unos 60 a 150°C, de preferencia de 3 a 15 minutos a una temperatura de

10. 80 a 100°C, para transformar el recubrimiento de baja viscosidad aplicado en una capa autoadhesiva, sólida y cohesiva de buena estabilidad al calor y a los disolventes. Además la duración de tiempo de la acción de calor puede ser tanto más corta cuando se elija la temperatura

15. más elevada.

Se supone que en esta acción de calor a breve plazo los grupos aptos para reacción del copolímero o los dobles enlaces todavía presentes en el copolímero, se activan en tal masa de forma que los grupos aptos para reacción en

20. el copolímero son capaces de reaccionar entre sí o con los grupos aptos para reacción del compuesto polifuncional adicionado, por lo que se reticula el copolímero.

De esta forma se obtiene cintas y láminas autoadhesivas características, que muestran junto a una buena cohesión y un buen poder de agarre "quick-stick" asimismo una

25.



buena estabilidad al calor (estabilidad dimensional en caliente).

- Las cintas o láminas autoadhesivas así obtenidas pueden cortarse a continuación tras efectuar el enfriado
5. en los anchos deseados y expedirlas bobinadas en rollos. Para facilidad del desbobinado el reverso de las láminas, películas o cintas puede estar provisto de un recubrimiento que repele el adhesivo o la cara con adhesivo del soporte puede cubrirse con papel, que está provisto de un
  10. recubrimiento que repele el adhesivo, por ejemplo una capa separadora de silicona.

- Según otra forma de realización de la invención, el copolímero aplicado puede asimismo prerreticularse únicamente después del dispositivo recubridor y el soporte recubierto en este estado se bobina luego bajo utilización de
20. láminas o papeles separadores como capas intermedias para rollos, bultos o similares y se transforman en el estado totalmente reticulado en un instante posterior mediante acción de calor durante breve tiempo a temperaturas comparativamente bajas o mediante varios días de almacenamiento
  25. a temperatura ambiente. Este camino puede elegirse sobre todo cuando el recubrimiento se realiza muy rápidamente o bien debe realizarse el procedimiento de preparación según la invención teniendo en cuenta la estabilidad dimensional en caliente de muchos materiales de soporte



bajo condiciones en especial suaves.

- Otra posibilidad para la realización del procedimiento según la invención consiste en que el copolímero se aplica sobre la superficie de un rodillo calentado o sobre una banda de acero sin fin, se prerreticula únicamente sobre estos soportes y a continuación se transmite en estado prerreticulado sobre materiales de soporte flexibles, como por ejemplo materiales no tejidos, en donde se efectúa la reticulación completa del copolímero en enlace con el soporte definitivo mediante un breve choque térmico. Para facilitar la transmisión completa del copolímero prerreticulado de la superficie del rodillo o de la banda acero sin fin en forma conveniente se prevé un recubrimiento que repele el adhesivo, por ejemplo de un compuesto de silicona o de politetrafluoroetileno de acción antiadhesiva.
- 5.
  - 10.
  - 15.

La invención se aclara en detalle a continuación a base de Ejemplos.



EJEMPLO 1

- Se prepara una mezcla de 190 gramos de éster n-butílico del ácido acrílico, 6 gramos de éster glicidílico del ácido metacrílico (metacrilato glicidílico) y 4 gramos de ácido acrílico bajo adición de 2,4 gramos de 1-dodecantiol (mercaptano laurílico) y 2 gramos de peróxido de benzoilo. 50 gramos de esta mezcla se disponen en un matraz de tres cuellos que está provisto de agitador, un refrigerador por reflujo, un embudo de decantación así como una línea de alimentación para nitrógeno. La mezcla se satura con nitrógeno bajo agitación. 15 minutos tras el inicio del paso de nitrógeno se calienta el contenido del matraz a 60° mediante baño maría y la mezcla restante en el término de 2 horas es gotada lentamente por el embudo decantador (aproximadamente 1 gota/segundo). Tras finalizar el goteo se adiciona una vez más 2 gramos de peróxido de benzoilo y sigue la polimerización durante 6 horas a 58°C. Además según el caso debe enfriarse o calentarse para mantener la temperatura reaccional constante a 58°C. Al término de este tiempo finaliza la polimerización mediante enfriado a temperatura ambiente. El ensayo del copolímero obtenido muestra los siguientes resultados:



- Contenido de materia sólida (secado durante  
2 horas a 120°C): 93,4%
- Valor K (según Fikentscher "Cellulose-  
-Chemie" 13 (1932) página 58): 37
5. Viscosidad (medida en el viscosímetro  
por rotación de la firma Haake,  
Berlín): 67000 cP
10. Este copolímero se mezcla con 10 cc de una solu-  
ción de cloruro de zinc al 10% en isopropanol y con 6 cc  
de una solución al 37,5% del producto de reacción de 1 mol  
de trimetilolpropano con 3 moles de diisocianato toluilénico  
en éster etílico del ácido acético y se aplica bajo utiliza-  
ción de un dispositivo recubridor usual en una fuerza de  
recubrición de 40 gramos/m<sup>2</sup> sobre una lámina de poliéster  
de etilenglicol de ácido tereftálico, que se había provisto  
antes de una capa de fondo delgada como capa de fijación  
para la masa adhesiva. A continuación se calienta la lámina  
recubierta durante 10 minutos a una temperatura de 100°C,  
con lo cual se transforma el copolímero primeramente viscoso  
sobre la lámina en una capa autoadhesiva consistente de gran  
cohesión, de forma que al separar la lámina autoadhesiva así  
obtenida de las superficies adheridas a ella (por ejemplo  
metal, barniz, hierro, piel humana) no se escinde ni  
se desprenden hilillos.
15. La lámina adhesiva acabada se corta a continuación
- 20.
- 25.



en tiras y se bobina para formar rollos.

Las tiras adhesivas así obtenidas fijables por presión muestran una buena fuerza de cohesión sobre el acero de aproximadamente 400 p/cm (ángulo de tracción:

5. 180°, velocidad de tracción: 300 mm/minuto) y una buena estabilidad dimensional en caliente.

- Para ensayar la estabilidad dimensional en caliente ("Holding power" a temperatura elevada) se pule una placa de acero de 4,8 x 10 cm y 1,6 mm de espesor en dirección
10. longitudinal con papel de esmeril y se limpia con bencina caliente. Una tira adhesiva de unos 15 cm de largo y 2 cm de ancho se pega sobre la placa de acero de forma que el borde de un lado estrecho de ellas se asienta una longitud de 2,54 cm (= 1 pulgada) sobre la placa de acero. La pieza
  15. adherida de la tira adhesiva se presiona luego mediante rodadura alternativa una vez con un rodillo de 2 kg de peso. El extremo libre de la tira se carga entonces colgando a plomo un peso de 800 gramos. El ensayo se realiza a
  20. diferentes temperaturas (50° y 100°C) y se mide el tiempo hasta la caída de la tira (+ peso). La estabilidad dimensional en caliente medida de esta forma asciende a 50°C a unos 80 minutos y a 100°C por encima de 90 minutos, mientras que es evidente que a 100°C se efectúa otra reticulación. Ensayos comparativos en masas autoadhesivas
  25. de éster de ácido poliacrílico no reticulado y de caucho



no vulcanizado han dado frente a esto, bajo iguales cargas, a 100°C valores de aproximadamente 3 a 10 minutos y a 50°C entre 10 y 40 minutos.

EJEMPLO 2

5. 95 gramos de acrilato n-butílico  
95 gramos de acrilato isooctílico (acrilato 2-etilhexílico)  
6 gramos de metacrilato glicídilico  
4 gramos de ácido acrílico
10. 2 gramos de peróxido de benzoilo (iniciador)  
2 gramos de l-dodecantiol (regulador)  
20 gramos de cloroformo

se mezclan y se polimerizan como se describe en el Ejemplo 1.

Contenido de materia sólida: 89% (teórico: 89,3%)

15. Viscosidad:  
(Viscosímetro de rotación) aproximadamente 250 000 cP  
100 gramos del copolímero obtenido se mezclan íntimamente en una cámara de mezcla con 10 cc de una solución de cloruro de zinc al 10% en isopropanol y 3 cc de una mezcla de partes iguales del producto del mercado "Desmodur
20. L", Bayer (75% del peso de solución del producto reaccional de 1 mol de trimetilolpropano con 3 moles de diisocianato toluilénico en éster etílico del ácido acético) y cloroformo. Esta mezcla extendible se aplica en forma usual en



- un espesor de capa de 30 gramos/m<sup>2</sup> sobre una lámina de poliéster de etilenglicol del ácido tereftálico (tereftalato de polietileno), que se proveyó primeramente de una capa delgada de un aceite adherente conocido. La lámina recu-
5. bierta se calienta a continuación en un canal de secaje durante 5 minutos a una temperatura de 100°C. Mediante la reticulación originada con ello se forma a partir del copolímero primeramente de baja viscosidad, una capa autoadhesiva con buena cohesión y buena adhesión para diferen-
10. tes superficies (como por ejemplo metal, barniz, madera, piel humana).

Las mediciones realizadas con las láminas autoadhesivas así preparadas dan los valores siguientes:

15. Fuerza de cohesión sobre acero  
(velocidad de tracción 300 mm/min.): unos 300 p/cm
- Estabilidad dimensional en caliente ("Holding power") a 50°C y 100°C (300 gramos de carga): por encima de 90 minutos
- "Quick-stick": 40 - 60 cm.

- Se entiende bajo poder de agarre (poder de adherencia
20. rápida) o "quick-stick" al poder adhesivo inmediato de una tira adhesiva sensible a la presión en el instante de contacto entre la masa autoadhesiva y la superficie a pegar. Para determinar el "quick-stick" se pega una tira adhesiva de 150 cm de longitud y unos 2 cm de ancho con
25. la cara adhesiva hacia arriba sobre un carril curvado



- cóncavo (hacia abajo) con un radio de curvatura determinado. Sobre la cara adhesiva de la tira se deja rodar hacia abajo una bola de acero de 63,6 g de peso, en donde el desnivel desde el punto de partida de la bola hasta el punto final de la tira adhesiva de 150 cm de longitud, asciende a 250 mm. La distancia desde el punto de partida hasta el punto de detención de la bola, medido en centímetros, da el "quick-stick". A más pequeño valor es mejor el "quick-stick", es decir, más se frena la bola por la mayor adherencia de la cara adhesiva de la tira adhesiva.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 3

- 50 gramos de una mezcla que consta de
- 146 gramos de acrilato isoocílico (acrilato 2-etil-hexílico)
  - 40 gramos de acetato vinílico
  - 6 gramos de metacrilato glicidílico
  - 4 gramos de ácido acrílico
  - 4 gramos de acroleína
  - 1 gramo de dipróxido = éster o,o-diisopropílico del ácido ditio-bis-(tiofórmico)
- 15.
- 20.
- 2 gramos de peróxido de benzoilo
- se disponen en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos (véase ejemplo 1). Bajo agitación se satura con nitrógeno la mezcla existente en forma de una solución. 15 minutos



después del inicio del paso de nitrógeno se calienta el contenido del matraz a 70°C mediante un baño maría y la solución restante de 153 gramos se adiciona a gotas en el término de 2 horas en un embudo decantador (aproximadamente 5. 1 gota/segundo). Tras finalizar el goteado se efectúa una adición de peróxido de benzoilo, una vez más, de 2 gramos. Durante la polimerización debe enfriarse o calentarse según el caso para mantener la temperatura reaccional constante a 70°C. 4 horas después del inicio del goteado finaliza la 10. polimerización mediante enfriado a temperatura ambiente. El ensayo del copolímero obtenido muestra los datos siguientes:

	Contenido de materia sólida:	89,6%
	Valor K:	28,4
15.	Viscosidad (viscosímetro de rotación):	173.500 cP.

El copolímero se trata con 1% de una solución al 50% de cloruro de zinc con agua, se mezcla bien y a continuación se extiende en forma usual en diferentes grosores de capa (37, 90 y 92 gramos/m<sup>2</sup>) sobre lámina de poliéster 20. de etilenglicol de ácido tereftálico, que primero se han provisto de una capa de fijación en forma de extensión delgada de un copolímero de cloruro vinilidénico y acrilonitrilo. Las láminas recubiertas se calientan bajo reticulación del recubrimiento durante 15 minutos a 80°C o 25. rante 5 minutos a 100°C.



Se obtienen los resultados siguientes:

	<u>Endurecimiento 15 min/80°C    5 min/100°C    5 min/100°C</u>		
Grosor de aplicación de la capa adhesiva (g/m <sup>2</sup> ):	90	92	37
Fuerza de cohesión (p/cm):	426	282	260
5. Estabilidad dimensional en caliente ("holding power") en minutos			
a 50°C/800 gramos de carga:	5,5	17	> 90
a 100°C/800 gramos de carga:	> 90	> 90	> 90

10. EJEMPLO 4

Una mezcla de

6 gramos de butenol-3

34 gramos de acrilato isoocílico (acrilato 2-etil-hexílico)

15. 34 gramos de acetato vinílico

0,74 gramos de nitrilo del ácido alfa, alfa-azodiisobutírico

se transmite y polimeriza, como se describe en los ejemplos 1 y 3. Unos 20 minutos tras el inicio de la reacción se

20. adiciona a 60°C una mezcla de

60 gramos de acrilato isoocílico (acrilato 2-etilhexílico)

60 gramos de acrilato n-butílico



- 2 gramos de ácido acrílico
- 2 gramos de anhídrido de ácido maleico
- 2 gramos de metacrilato glicidílico
- 1,26 gramos de nitrilo del ácido alfa, alfa-azodiisobutírico.

5.

La duración de la polimerización asciende a: 10 horas, rendimiento : 91%. El copolímero obtenido muestra un valor K de 24,3. Se mezcla con 2% de trietanolamina, se aplica sobre soportes flexibles diferentes, estables al calor y se reticula en un canal de secado mediante 5 minutos de calentamiento de los soportes recubiertos a 100°C.

10.

El ensayo de las tiras adhesivas acabadas tiene el siguiente resultado:

Fuerza de cohesión sobre acero: 246 p/cm

15.

Estabilidad dimensional en caliente ("holding power"):

a 50°C (80 gramos de carga: 18 minutos

a 100°C/800 gramos de carga: 2 minutos.

#### EJEMPLO 5

20.

Análogamente al Ejemplo 4 se prepara otro copolímero, en el que solo se substituye el acetato vinílico por la misma dosis de éter vinilisobutílico. El copolímero así preparado muestra un valor K de 26,9 (rendimiento: 87 %).



Se mezcla con 0,5 % de cloruro de zinc, se aplica sobre los mismos soportes que en el Ejemplo 4 y se reticula asimismo mediante un tratamiento en caliente durante 5 minutos a 100°C. El ensayo de las tiras de adhesivo preparadas

5. con este copolímero tiene el siguiente resultado:

Fuerza de cohesión sobre acero: 270 p/cm

Estabilidad dimensional en caliente  
("holding power"):

a 50°C/800 gramos  
de carga: 19 minutos.

a 100°C/800 gramos  
de carga:  
2 minutos.

10.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 17.19 096.4 del 31 de Octubre de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de cintas o láminas autoadhesivas con una capa de adhesivo adherible a presión a base de copolímero de éster de ácido acrílico, caracterizado porque un polímero extendible, de bajo peso molecular a partir de:
  10. a) desde un 85 a 99,95 partes en peso de uno o varios ésteres alquílicos de ácido acrílico, cuyos componentes de alcohol primario o secundario contienen de 4 a 12 átomos de carbono en cadenas ramificadas o no ramificadas, en donde el o bien los ésteres de ácido acrílico pueden estar substituidos hasta
  15. aproximadamente la mitad de la dosis elegida mediante otros monómeros insaturados, como éster vinílico, éter vinílico, éster de ácido acrílico inferior, éster alquílico de ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metilenglutarnitrilo o sus mezclas, y
  20. b) desde un 0,05 a 15 partes en peso de uno o varios monómeros con ello polimerizables, que contienen a parte de enlaces dobles polimerizables uno o varios



- grupos aptos para reacción en la molecula,  
al que se adiciona una pequeña dosis de un catalizador y/o  
un compuesto polifuncional, se aplica sobre un soporte  
flexible en estado exento de disolventes o casi exento  
de disolventes y a continuación se transforma sobre éste  
mediante acción de calor durante breve tiempo (endurecimien-  
to) en una masa autoadhesiva de buena fuerza de cohesión  
y estabilidad al calor.
- 5.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el endurecimiento se realiza a temperaturan  
de 60 a 150°C, de preferencia a temperaturas de 80 a 100°C.
- 10.
3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2,  
caracterizado porque se utiliza un copolímero, que contiene  
como comonomero con grupos aptos para reacción, acrilato,  
glicidílico, metacrilato, glicidílico, éter alilglicidílico,  
acroleina, dicetena, anhídrido de ácido maléico, ácido dietí-  
lico del ácido acriloilmalónico, 2-isocianatoéster de ácido  
acrílico o sus uretanos, amida de ácido acrílico, amida de  
ácido metacrílico, amida de ácido metilacrílico, N,N-dimeti-  
lamida del ácido acrílico, metilolacrilamida, metilolmeta-  
crilamida así como sus ésteres o bases de Schiff, metacrilato  
hidroxietílico, metacrilato hidroxipropílico, butenol-3,  
alcohol alílico o mezclas de los monómeros citados.
- 15.
- 20.



4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan como catalizadores, ácidos, como ácido octilfosfórico o ácido p-toluensulfónico, o compuestos metálicos, como cloruro de zinc o dilaurato dibutilestánnico.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como compuestos polifuncionales, que reaccionan con los grupos aptos para reacción del copolímero, se utilizan poliisocianatos y sus productos de reacción, polialquilenpoliaminas, alcanolaminas o compuestos epoxi.

6. Procedimiento para la preparación de cintas o láminas autoadhesivas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 OCT. 1966

p.a.

Firmado: LUIS REY PADILLA