

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 469.859	⑩ AI
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 13.5.78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO 797.409	③③ FECHA 16.5.77	③④ PAIS EE.UU.
---	---------------------	-------------------

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C09J	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑥④ TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UNA CINTA ADHESIVA SENSIBLE A LA PRESION"

⑦① SOLICITANTE (ES) MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 3M Center, Saint Paul, Minnesota 55101, Estados Unidos de América
--

⑦② INVENTOR (ES) Dennis Lawrence Levens
--

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 68.941)

Las cintas que tienen capas adhesivas sensibles a la presión de un espesor de más de 0,1 a 0,2 mm tienden a ser difíciles y costosas de fabricar y a tener baja resistencia al rasgado. Para aplicaciones que requieren mayor espesor se emplean frecuentemente cintas adhesivas sensibles a la presión con un soporte de espuma, tales como las descritas en la patente Canadiense nº 747.341. Sin embargo, la naturaleza porosa de la espuma supone varios problemas, tales como una tendencia a absorber líquidos. La memoria elástica de algunas espumas tiende a hacer que se levanten en puntos localizados bajos en superficies rugosas o heterogéneas. Las capas de espuma de menos de alrededor de 1,0 mm son difíciles de fabricar y por lo tanto son más bien costosas.

La patente de los EE.UU. nº 3.565.247 se refería en parte al problema de producir económicamente capas adhesivas sensibles a la presión de más de 0,1 mm de espesor, describiendo una capa adhesiva microcelular que es al mismo tiempo una espuma y un adhesivo sensible a la presión. Cuando se comprime hasta la mitad de su espesor original, la capa adhesiva microcelular muestra típicamente una recuperación de menos del 5 por ciento. Aparentemente, las superficies de las caras opuestas de cada célula se adhieren una a otra inhibiendo la recuperación. Tales cintas no están en el mercado.

La presente invención proporciona lo que se cree es la primera cinta verdaderamente económica que tiene una capa adhesiva sensible a la presión de un espesor de 0,2 a 1,0 mm. Sin embargo, la nueva cinta puede producirse económicamente a un espesor de sólo 0,1 mm y de hasta 2,5 mm

o más.

5 La capa adhesiva sensible a la presión de la nueva cinta tiene buena resistencia, tanto a las fuerzas de "peladura" como de cizalladura, y tiene además una extraordinaria combinación de propiedades, por ej. la de ser bastante elástica bajo tensiones aplicadas brevemente, pero tener muy baja elasticidad cuando la tensión se mantiene un cierto período de tiempo. Cuando se comprime contra una superficie rugosa, el adhesivo penetra en minúsculos contornos, y permanece en contacto íntimo con ellos, una vez que se cesa la presión. Por ejemplo, la blandura final del adhesivo permite usar la nueva cinta para montar un medallón metálico decorativo para tapar tornillos de cabeza redonda, porque el adhesivo puede fluir alrededor de las cabezas de los tornillos haciendo un contacto permanente con la superficie subyacente. Por el contrario, la elasticidad de una cinta adhesiva sensible a la presión con soporte de espuma típica tendería a levantarla de la superficie subyacente.

10

15

20 Típicamente, la capa adhesiva de una cinta adhesiva sensible a la presión de la presente invención, cuando se ensaya a un espesor de 3 mm, tiene una dureza Shore 00 de al menos 50 a un segundo y como máximo 30 a los 30 minutos.

25 En breves palabras, la cinta de la invención comprende una capa adhesiva sensible a la presión que consta esencialmente de una matriz polímera sensible a la presión, y microburbujas de vidrio que tienen un peso específico no mayor de uno (medido según su volumen aparente) dispersadas en toda la matriz. Aunque la nueva cinta tiene el as-

pecto físico de una cinta adhesiva sensible a la presión con soporte de espuma, su matriz polímera está sustancialmente exenta de huecos, salvo las cavidades huecas de las microburbujas individuales. En ensayos con varias cintas de la invención, la capa adhesiva sensible a la presión no

5

La nueva cinta puede fabricarse de esencialmente el mismo modo que la cinta de la patente Belga nº 675.420, salvo en que se dispersan microburbujas de vidrio en la mezcla polimerizable antes de ser extendida como recubrimiento. Idealmente, la polimerización se inicia por la luz ultravioleta, en cuyo caso tanto la mezcla polimerizable como las microburbujas tienen que ser razonablemente transparentes de la luz ultravioleta. La transparencia ultravioleta se mejora si las paredes de las microburbujas son delgadas. Además, las microburbujas de vidrio que tienen paredes más delgadas tienden a ser menos costosas por unidad de volumen. Por tanto, su peso específico es preferiblemente menor de 0,2, e idealmente menor de 0,1.

10

15

20

En lugar de emplear luz ultravioleta, la matriz puede contener un iniciador de polimerización activable por calor, y por lo tanto puede polimerizarse por medio de calor. Esto permite usar microburbujas que sean opacas a la luz ultravioleta, pero el proceso puede ser más lento y por tanto más costoso que la polimerización por luz ultravioleta.

25

La matriz puede aplicarse como recubrimiento y polimerizarse sobre una lámina de soporte que tiene una superficie de baja adhesión de la que se puede retirar fácilmente la capa adhesiva, o sobre una lámina de soporte a la

que queda adherida permanentemente, por ej. hoja de aluminio o acero, papel crepé o una película de plástico tal como acetato de celulosa o película de poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente.

5 El diámetro medio de las microburbujas de vidrio ha de ser de 10-200 micras. Las microburbujas de menor diámetro medio tenderían a ser indebidamente costosas, mientras que sería difícil extender como recubrimiento una mezcla polimerizable con microburbujas de mayor diámetro medio.

10 Preferiblemente, el diámetro medio de las microburbujas está en el intervalo de 20 a 80 micras. Las microburbujas de vidrio han de constituir del 20 al 65 por ciento del volumen de la capa adhesiva sensible a la presión. Sería indebidamente difícil tratar de hacer un recubrimiento

15 coherente exento de huecos a tantos por ciento mayores, mientras que las ventajas de la invención no se obtendrían de modo significativo a menos de 20 por ciento en volumen de las microburbujas. Preferiblemente, del 45 al 55 por ciento en volumen de la capa adhesiva sensible a la presión

20 está constituido por microburbujas de vidrio.

El espesor de la capa adhesiva sensible a la presión debe ser mayor de tres veces el diámetro medio de las microburbujas y dos veces el diámetro de sustancialmente cada burbuja. Esto permite que las microburbujas emigren

25 dentro del adhesivo bajo la presión aplicada en lugar de romperse, y el adhesivo puede fluir entrando en contacto íntimo con superficies rugosas o desiguales, manteniendo al mismo tiempo su carácter similar a una espuma. A este respecto se consigue un rendimiento óptimo si el espesor de la capa adhesiva sensible a la presión excede de siete

veces el diámetro medio de las microburbujas.

5 Cuando la mezcla polimerizable tiene una viscosidad de menos de 1000 centipoises antes de la adición de las microburbujas, es deseable emplear un agente tixotrópico, tal como sílice condensada, para mantener las microburbujas uniformemente dispersadas. Incluso en presencia de un agente tixotrópico, es deseable, tras un almacenamiento, agitar la mezcla inmediatamente antes de aplicarla como recubrimiento, para asegurar la dispersión uniforme de las microburbujas.

10 Como las microburbujas de vidrio se dispersan uniformemente en toda la mezcla polimerizable antes de ser aplicada como recubrimiento, y son pequeñas con relación al espesor del recubrimiento, la superficie no recubierta de la cinta adhesiva sensible a la presión resultante tiende a ser lisa y puede esperarse que tenga un valor medio cuadrático de la rugosidad superficial que no excede de 8 micras. Cuando la superficie desnuda o no recubierta de la capa adhesiva se cubre con una banda protectora temporal de baja adhesión, asumirá con el tiempo el contorno de la banda protectora. Si tal contorno es rugoso, la capa adhesiva tendrá una superficie rugosa una vez retirada la banda protectora, pero bajo presión se adaptará rápidamente a sustratos a los que se aplique para formar fuertes uniones adhesivas.

25 Cuando se desea adherir la nueva cinta a una superficie con la que la capa adhesiva sensible a la presión no formaría una unión fuerte, puede ser deseable aplicar a una o a ambas caras de la capa adhesiva rellena de microburbujas una capa de adhesivo sensible a la presión no re

lleno que se selecciona especialmente por su adhesión a esa superficie. Por ejemplo, pueden lograrse uniones fuertes a ciertas superficies de pintura de automóviles, sólo por medio de adhesivos sensibles a la presión que no pueden polimerizarse por la luz ultravioleta. Típicamente, la rugosidad cuadrática media (rugosidad eficaz) de la cara descubierta de la capa no rellena es menor de 5 micras.

El dibujo

La única figura del dibujo es una representación gráfica a escala semilogarítmica, que muestra la dureza Shore 00 en ordenadas de las capas adhesivas sensibles a la presión de dos cintas de la invención en función del tiempo en minutos, en el eje de abscisas.

En los ejemplos siguientes, todas las partes son en peso, si no se indica otra cosa.

Ejemplo 1

En un vaso de precipitados de acero inoxidable de 1000 ml se mezclaron 294 gramos de acrilato de isooctilo y 6 gramos de ácido acrílico con un mezclador de hélice de 3 paletas a 500 rpm. A esta mezcla se le añadieron 0,75 gramos de éter etílico de benzoina con agitación hasta que se disolvió. Se añadieron y se mezclaron nueve gramos de sílice condensada hasta que se logró una dispersión uniforme, unos 10 minutos. La velocidad de agitación se aumentó a 1500 rpm y se añadieron 33,3 gramos de microburbujas de vidrio. Las microburbujas tenían un peso específico de 0,07 (medido con base en el volumen aparente, el verdadero valor es 0,11) y eran de 20-150 micras de diámetro.

tro (promedio, 55 micras).

Este material se extendió en forma de recubrimiento por medio de una cuchilla hasta un espesor de 0,75 mm sobre una hoja de soporte de papel que tenía una superficie de silicona de baja presión. El recubrimiento se colocó bajo una lámpara ultravioleta (Sylvania FR 40BL-235) a una distancia de 15 cm en una atmósfera de nitrógeno que contenía un máximo de 150 partes por millón de oxígeno. Al cabo de cinco minutos, el recubrimiento se polimerizó completamente sin ninguna contracción apreciable. Su superficie era lisa y estaba exenta de arrugas. La cinta adhesiva sensible a la presión resultante tenía el aspecto y el tacto de una cinta adhesiva sensible a la presión con soporte de espuma.

Ejemplos 2-3

Se prepararon más cintas de la presente invención del mismo modo que en el Ejemplo 1, usando los materiales siguientes para formar la capa adhesiva sensible a la presión rellena con microburbujas, excepto en que la mezcla polimerizable por UV del Ejemplo 3 se aplicó como recubrimiento hasta un espesor de 1,0 mm.

<u>Partes en peso</u>	<u>Ejemplo</u>	
	<u>2</u>	<u>3</u>
Acrilato de isooctilo	67,09	80
Acido acrílico	11,84	20
Eter etílico de benzoina	0,19	0,25
Poli(éter vinil-etílico)	2,24	3
Pegante de tipo hidrocarburo	7,45	-

(continuación)

	Ejemplo	
	2	3
<u>Partes en peso</u>		
Agente humectante	3,73	15
Sílice condensada	1,5	7
5 Microburbujas del Ejemplo 1	5,96	5

10 A cada cara de las capas adhesivas sensibles a la presión rellenas de microburbujas del Ejemplo 3 se le estratificó una capa adhesiva de copolímero de acrilato sensible a la presión no rellena, del tipo descrito en la patente de los EE.UU. nº Re. 24.906, que tenía un espesor de 0,075 mm, y que estaba soportada por una hoja de soporte de papel que tenía una superficie de baja adhesión. Una capa no rellena y la capa rellena de microburbujas del Ejemplo 3 se hicieron pasar, cara con cara, entre una 15 cilindro de caucho y uno de acero que se calentó a 120°C. La presión aplicada por los cilindros era de 275 kPa. Después se desprendió la hoja de soporte de la capa rellena de microburbujas para dejar al descubierto su otra cara para la estratificación a una segunda tira de la capa no 20 rellena. La cinta estratificada resultante del Ejemplo 3 se empleó en el ensayo que se indica más adelante.

25 Las microburbujas ocupaban los siguientes tantos por ciento en volumen de las capas adhesivas sensibles a la presión, excluyendo las capas superficiales no rellenas de la cinta del Ejemplo 3:

Capa adhesiva del Ejemplo :	1	2	3
% en volumen de microburbujas:	47	35	27

Ensayos

<u>Cinta del Ejemplo</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
5	Peladura, g/cm de anchura (ASTM D-1876-72)	3200	4450	5320
10	Resistencia al rasgado a - 21°C, soporte de aluminio a acero inoxidable, 2,54 x 1,27 cm.	500 g	1000 g	1000 g
	Tiempo hasta el fallo	20 min	Más de 10.000 min	Más de 10.000 min

15 Unas tiras de la cinta, de 2,5 cm de anchura, se estiraron un 300% (de 12,5 cm a 50 cm) mientras se mantenían en agua, y se soltaron al cabo de 24 horas. La tabla siguiente da el grado de estiramiento 5 segundos después de cesar la tensión y 24 horas después

<u>Cinta del Ejemplo</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
20	% estirado al cabo de			
	5 segundos	260	258	285
	24 horas	217	230	260

25 Otro grupo de tiras de 2,5 cm de anchura se estiró un 100% (de 12,5 cm a 25 cm) en aire y se soltaron al cabo de 10 segundos. La tabla siguiente da las longitudes 30 segundos después de cesar la tensión.

<u>Cinta del Ejemplo</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Recuperada a	14 cm	16 cm	13 cm

30
25058

La cinta estratificada del Ejemplo 3 era espe-

cialmente útil para adherir medallones metálicos a material textil vinílico gofrado del tipo usado para techos de automóviles. Sus adhesivos sensibles a la presión fluyen bajo presión adaptándose a las formas del material textil y no mostraron ninguna tendencia a aflojarse.

5

Para dar muestras de suficiente espesor para ensayar la dureza de la capa adhesiva, se dispusieron cara con cara dos tiras de la cinta y se estratificaron una con otra usando un cilindro de caucho duro bajo presión a mano. Después se quitó por "peladura" una hoja de soporte para estratificar una tercera tira, y su hoja de soporte se desprendió por peladura para estratificar una cuarta tira. El espesor total de 3 mm aseguraba que las lecturas de los valores de dureza no estaban indebidamente afectadas por la mesa subyacente del aparato de ensayo de dureza.

10

15

Después, usando un aparato de medida de dureza Shore en la escala 00, se tomaron lecturas a diversos períodos de tiempo desde el momento en que el penetrador se pone en contacto por primera vez con el adhesivo. Los valores eran

20

Tiempo transcurrido en minutos.	Dureza Shore 00	
	Ejemplo 1	Ejemplo 2
0,017	56	-
0,05	49	56
0,083	43	-
0,1	-	50
0,17	38	-
0,2	-	46
0,25	35	-

(continuación)

	<u>Tiempo transcurrido en minutos.</u>	<u>Dureza Shore 00</u>	
		<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
	0,5	28	42
5	1,0	20	39
	2,0	13	36
	3,0	9	34
	6,0	4	-
	9,0	2	-
10	10,0	-	30
	20,0	0	-
	28,0	-	26
	45,0	-	25
	90,0	-	23

15

El dibujo muestra estos valores en escala semilogarítmica, la curva 1 para el Ejemplo 1 y la curva 2 para el Ejemplo 2. Los adhesivos de ambos Ejemplos 1 y 2 eran razonablemente elásticos bajo tensiones aplicadas un breve tiempo, pero mucho más blandos bajo tensión prolongada. El adhesivo del Ejemplo 1 respondió a una tensión prolongada como si fuera virtualmente de blandura extra suave. En todos los casos, si el penetrador se aplicase sólo unos segundos y se retirase, la marca del penetrador desaparecería rápidamente. Al final de cada ensayo, la

20

25

marca o señal del penetrador permanecía esencialmente inalterada al cabo de 24 horas, lo que indicaba que el adhesivo había tomado esencialmente un endurecimiento permanente.

Ejemplo 4

Los siguientes ingredientes se mezclaron y se extendieron como recubrimiento sobre un soporte de baja adhesión esencialmente por el procedimiento del Ejemplo 1:

5

100 g de acrilato de isooctilo/ácido acrílico 90/10 reaccionados parcialmente hasta una viscosidad de 1000-1200 centipoises y que contienen 0,25 g de éter etílico de benzoina y 0,1 g de un agente de reticulación,

10

10 g de mezcla no reaccionada de 90 partes de acrilato de isooctilo y 10 partes de ácido acrílico,

7 g de microburbujas de vidrio del Ejemplo 1.

15

Los recubrimientos se transfirieron a un soporte de politereftalato de etileno orientado biaxialmente de 0,075 mm de espesor y cortado a una anchura de 1,27 cm para ensayo, con los siguientes resultados:

20

Espe- sor de adhe- sión	Resistencia al rasga- do a 500 g y a 65°C de acero inoxidable (minutos)	Fallo de pe- ladura a 180°C de vidrio a 30 cm/minuto y 21°C (g/cm de ancho)
0,125 mm	910	1280
0,5 mm	1088	2624

25

En todos los ensayos se empleó un cilindro de caucho duro que tenía una masa de 6,8 kg para hacer las uniones a las superficies de ensayo. En el ensayo de desprendimiento por peladura, la cinta quedó después en contacto con la superficie de vidrio durante 24 horas a temperatura or

- dinaria antes del ensayo.

Ejemplos 5-6

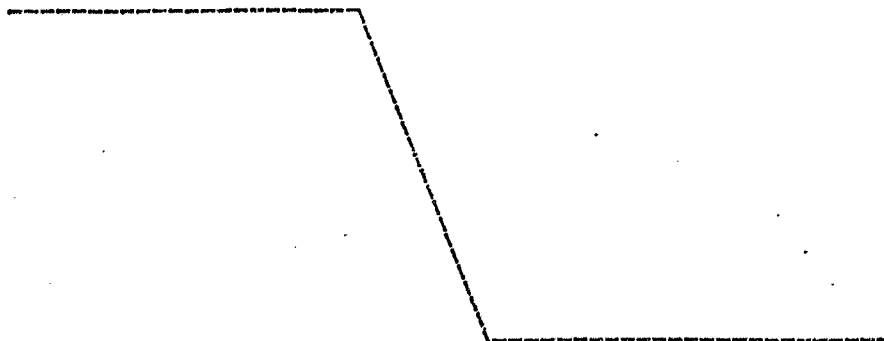
5 Se prepararon dos cintas adhesivas sensibles a la presión como en el Ejemplo 1, excepto en que el diámetro medio de las microburbujas era de 63 micras, la relación de acrilato de isooctilo a ácido acrílico era de 87,5 : 12,5, y el espesor de la capa adhesiva polimerizada era de 1,0 mm. Una de las cintas (Ejemplo 5) no se modificó. A la cara descubierta de la otra (Ejemplo 6) se es-
10 tratificó una capa adhesiva sensible a la presión no rellena del copolímero de 90 partes de acrilato de isooctilo y 10 partes de ácido acrílico, cuyo espesor era de 50 micras.

15 Usando un registrador de contorno o perfil, la rugosidad cuadrática media de las caras descubiertas de las cintas era:

20	Ejemplo 5 (no modificada)	3,8 micras
	Ejemplo 6 (estratificada)	1,8 micras.

Ninguna de las cintas mostró esencialmente ninguna absorción de humedad después de haberse sumergido en agua durante 24 horas a temperatura ambiente.

25



30
25058

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE Años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1^a.- Procedimiento para fabricar una cinta adhesiva sensible a la presión, que comprende las operaciones de: (1) mezclar microburbujas de vidrio con una matriz de materiales que son polimerizables a un estado adhesivo sensible a la presión para proporcionar una mezcla exenta de huecos, en donde las microburbujas constituyen del 20 al 60% en volumen de la mezcla, teniendo dichas microburbujas un peso específico que no excede de 1 y un diámetro medio de 10 a 100 micras, (2) revestir dicha mezcla sobre una hoja de respaldo a un espesor que sobrepase 0,2 mm y que también sobrepase en tres veces el diámetro medio de las microburbujas y dos veces el diámetro de sustancialmente cada microburbuja, y (3) polimerizar dicha matriz a un estado adhesivo sensible a la presión para proporcionar, una capa adhesiva rellena de microburbujas que esté sustancialmente exenta de huecos.

15

20

25

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, en la cual la etapa (2) implica revestir dicha mezcla hasta un espesor que sobrepase siete veces el diámetro medio de las microburbujas.

30

3^a.- Procedimiento para fabricar una cinta

1 adhesiva sensible a la presión.

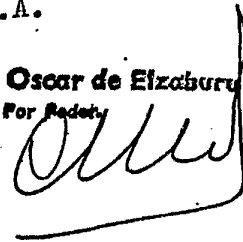
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. NOV. 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Redak.



10

15

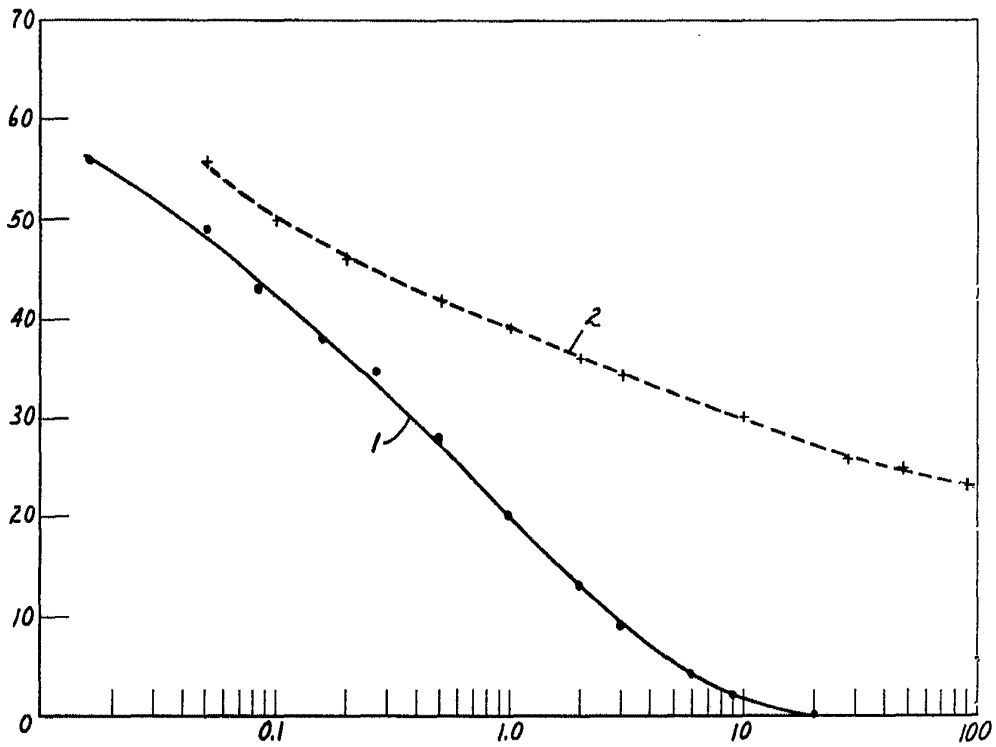
20

25

30

2118

JL/



Oscar de Elzabury
For Record