



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 038**

51 Int. Cl.:

**B32B 5/16** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B41N 6/02** (2006.01)

**C09J 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08161618 .7**

96 Fecha de presentación : **01.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2025506**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54

Título: **Banda adhesiva con un soporte de por lo menos una capa de espuma.**

30

Prioridad: **13.08.2007 DE 10 2007 038 238**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.02.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.02.2011**

73

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

72

Inventor/es: **Behrens, Nicole y**  
**Müssig, Bernhard**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 353 038 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**

BANDA ADHESIVA CON UN SOPORTE DE POR LO MENOS UNA CAPA DE  
ESPUMA

5

La invención se refiere a una cinta adhesiva compuesta de un soporte y una capa de masa adhesiva aplicada por lo menos por una cara, en donde el soporte contiene por lo menos  
10 una capa de espuma.

Las cintas para el montaje de los clichés con soporte de lámina de espuma son ya conocidas desde hace tiempo, y son habituales en el comercio. Sin embargo, la fabricación de cintas para montaje, que tengan solamente una pequeña variación  
15 en el grueso sigue siendo un problema fundamental, en particular si las tolerancias de grueso son por debajo de  $\pm 10\%$ . Pequeñas desviaciones del grueso respecto al valor nominal, así como pequeños gruesos totales son deseables o respectivamente necesarios en muchos campos de empleo de las cintas  
20 adhesivas con espuma, de doble cara, en particular también en la industria de la impresión. En el caso del procedimiento de flexografía es ventajoso por ejemplo, montar el cliché de impresión del polímero mediante una cinta adhesiva de doble cara sobre el cilindro de impresión, cuando la cinta adhesiva  
25 presenta una apropiada elasticidad y pequeñas desviaciones del grueso. Cuando la elasticidad permanece también constante en el caso de una repetida compresión de la lámina de espuma, entonces la lámina de espuma tiene una ventajosa resiliencia,

y es preferida para emplear en esta aplicación. La calidad de la impresión puede de esta forma aumentarse considerablemente. Un grave problema en la fabricación de las cintas para el montaje de clichés, es hasta ahora la escasa disponibilidad de cintas de espuma con una resiliencia apropiada.

Una vez finalizado el proceso de impresión, la cinta adhesiva, lo más libre posible de residuos tanto del cilindro de impresión como también del cliché, debe poderse despegar de nuevo, lo cual presupone una apropiada resistencia a la tracción. Hasta el momento se han empleado para este campo de aplicación, cintas adhesivas sobre la base de espumas de poliuretano injertadas (de la firma Mayser, Lindenberg), o espumas de polimerizados mixtos de polietileno o acetato de vinilo (de la firma Alveo, Lucerna). Las láminas de espuma empleadas a base de PE, poseen frente a las arriba citadas a base de PU, la ventaja de que esencialmente tienen una menor resistencia a la compresión. También, en relación con el empeoramiento de la resiliencia a consecuencia del cansancio del material después de numerosos ciclos de compresión - relajación, son superiores las láminas de PE de celdillas cerradas, respecto a las láminas de PU de celdillas abiertas.

Otro requisito de las láminas de espuma que se emplean en las cintas de montaje de los clichés, es la estabilidad a la temperatura. Las velocidades de la banda en la impresión flexográfica de hasta 600 metros/minuto pueden dar lugar a un calentamiento de la cinta de montaje de aproximadamente 40 a 60 °C. Tanto las convencionales láminas de espuma de PE como también las láminas de espuma de PU, muestran a 60 °C un

empeoramiento del comportamiento de la resiliencia.

A partir de la patente EP 0 491 253 A1 se conoce una cinta de montaje de clichés con una lámina de espuma como material de soporte. La lámina de espuma se compone de preferencia de una poliolefina, en particular de polietileno o un polimerizado mixto de polietileno con, por ejemplo, acetato de vinilo. La lámina de espuma puede ser estirada.

Una banda de espuma con una alta proporción de polietileno obtenido por catálisis con metaloceno, así como una cinta adhesiva obtenida a partir de una banda de espuma como la citada, se describen en la patente EP 1 645 589 A1. La banda de espuma reticulada se obtiene por coextrusión de un agente espumador térmicamente descomponible, y un polímero a base de poliolefina en forma de una banda, reticulando y finalmente espumando. El polímero contiene por lo menos el 40% (p/p) de un polímero a base de polietileno, el cual ha sido obtenido mediante catálisis con metaloceno mediante un metal de transición tetravalente como catalizador. Una espuma según la patente EP 1 645 589 A1, muestra a pesar de la reticulación, particularmente a elevadas temperaturas, una debilidad en la resiliencia. Una resiliencia alta y constante es sin embargo absolutamente necesaria, por ejemplo en el empleo de una cinta adhesiva en la industria de impresión.

En la patente WO 2005/090427 se describe un multicopolímero en bloque de etileno. Este multicopolímero en bloque, se obtiene a partir de la polimerización de dos olefinas en presencia de dos catalizadores de polimerización de diferente selectividad con respecto a las dos olefinas así como un re-

activo de transferencia de cadena ("chain shutting agent") ("agente de cierre de cadena"). El multipolímero en bloque resultante muestra un comportamiento elástomérico a temperaturas claramente altas como copolímeros homogéneos de idénticos monómeros.

La patente WO 2005/090427 A1 describe también la obtención de una espuma en un procedimiento de moldeo, a partir del multicopolímero en bloque de etileno. El producto del espumado no es, a causa del procedimiento y de las propiedades resultantes, apropiado para emplear como lámina de espuma en una cinta para montaje de clichés. El grueso necesario, la pequeña tolerancia en el grueso, así como las propiedades mecánicas condicionadas por la forma y el tamaño de las células no pueden ser alcanzados en este procedimiento. Por estos motivos, no es posible el empleo de las láminas de espuma sin reticular a base de poliolefinas, o láminas de espuma, que fueron simultáneamente reticuladas y espumadas químicamente, para las cintas para montaje de clichés.

La tarea de la invención es poner a punto una cinta adhesiva que, a temperaturas elevadas presente una resiliencia alta y constante y que con ello en particular, pueda emplearse como cinta para el montaje de clichés.

Esta tarea se soluciona mediante una cinta adhesiva como se menciona en la reivindicación principal. El objetivo de las reivindicaciones secundarias son ventajosos perfeccionamientos del objetivo de la invención. Además, la invención se refiere a diferentes proposiciones de empleo de la cinta adhesiva según la invención.

En consecuencia, la invención se refiere a una cinta ad-

hesiva a partir de un soporte y una capa de masa adhesiva aplicada sobre un soporte por lo menos por una cara, en donde el soporte presenta por lo menos una capa de espuma de un polímero a base de una poliolefina.

5 El polímero basado en una poliolefina contiene un multicopolímero en bloque de etileno, en una proporción de por lo menos el 40% (p/p), en donde el multicopolímero en bloque de etileno consiste en bloques de segmento duros, que contienen por lo menos un 95% (p/p) de etileno y un comonomero, y de  
10 bloques de segmento blandos, que contienen etileno y un comonomero, en donde la proporción de comonomero en los bloques de segmento blandos está entre el 10 y el 20 % en moles. Los comonomeros de segmento duro y los comonomeros de segmento blando son químicamente idénticos.

15 Según una de las primeras versiones ventajosas de la invención, los bloques de segmentos duros se caracterizan por un punto de fusión de los cristales de por lo menos 110 °C.

Según otra versión ventajosa de la invención, los multicopolímeros en bloque de etileno se obtienen por polimerización ("chain-shutting-Polimerisation") (polimerización en cadena cerrada").  
20

Con la "chain-shutting-Polimerisation" ("polimerización en cadena cerrada") se emplean dos diferentes catalizadores, los cuales construyen diferentes estructuras de polímero. Mediante una transferencia de la cadena del polímero de uno a  
25 otro catalizador, se obtienen multipolímeros en bloque, los cuales se componen de segmentos con diferentes microestructuras (por ejemplo microestructura semicristalina (dura)/ mi-

croestructura amorfa (blanda)). Los segmentos se diferencian en su estructura química mediante una alta proporción (en el segmento duro) o una baja proporción (en el segmento blando), de polietileno en el polímero.

5 El comonómero, cuya proporción en segmento blando está entre el 10 y el 20 % en moles, de preferencia entre el 15 y el 17 % en moles, es el 1-octeno. El empleo de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-deceno, acetato de vinilo, 1-metil acetato de vinilo y mo-  
10 números análogos es igualmente posible.

Mediante la copolimerización del comonómero se obtienen segmentos amorfos de pequeño grueso.

En el proceso se emplea un catalizador 1, el cual produce una poliolefina semicristalina a partir de una mezcla de  
15 eteno/ $\alpha$ -olefina superior (1-octeno) una poliolefina semicristalina dura, la cual presenta una alta tasa de incorporación de eteno y una pequeña tasa de incorporación de 1-octeno.

Además, se emplea un catalizador 2, que posee una alta selectividad para el 1-octeno, el cual a partir de la misma  
20 mezcla sintetiza un polímero blando amorfo.

Junto a los catalizadores 1 y 2, está presente además un reactivo de transferencia de cadena, el cual garantiza una transferencia reversible de las cadenas poliméricas entre los catalizadores. Como producto se obtiene el multicopolímero en  
25 bloques descrito más arriba s para la , con una proporción regulable de segmentos duros y blandos.

Como catalizador 1 y catalizador 2 pueden emplearse por ejemplo el [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfe-

nil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dime-  
tilo y el 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)-  
imino)metil) (2-oxoil) zirconio dibencil ó [N-(2,6-di(1-  
metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil  
5 (6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetil y 1,2-bis-  
(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)me-  
til) (2-oxoil)zirconio dibencilo, cada vez por ejemplo con di-  
etilzinc como reactivo de transferencia de cadena.

Ante todo, en el empleo de las cintas adhesivas para ad-  
herir los clichés de impresión en la industria impresora, es  
10 necesario emplear los soportes de espuma con un grueso pe-  
queño y constante. Para obtener espumas de poliolefina con es-  
tas propiedades, se ha demostrado particularmente eficaz la  
extrusión de una banda de espuma, su reticulación y el subsi-  
15 guiente espumado. Es particularmente ventajosa la coextrusión  
del multi-copolímero en bloque de etileno físicamente reticula-  
do y un agente químico de esponjamiento para obtener una ban-  
da laminar expandible, la expansión de esta banda laminar, en  
donde el grado de reticulación de la banda de espuma reti-  
20 culada basada en el multi-copolímero en bloque de etileno, es  
del 5 al 60 % (p/p), de preferencia del 5 al 40% (p/p).

El grado de reticulación de la banda de espuma reti-  
culada de polímero basado en una poliolefina, se determinará  
de la siguiente manera. El peso de aproximadamente 100 mg de  
25 una muestra de la banda de espuma se determina exactamente y  
recibe el nombre de peso A (en miligramos) en la evaluación.  
La misma muestra se añade a xilol (30 ml) y se mantiene  
durante 24 horas a 120 °C. A continuación se separan los com-

ponentes no solubles, se seca y se pesa. El valor de esta medición recibe el nombre de peso B (en mg). A partir de los valores obtenidos se calcula el grado de reticulación (en % (p/p)) de la siguiente manera:

$$\text{grado de reticulación} = \frac{B}{A} \cdot 100$$

Es conveniente además, una proporción del multicopolímero en bloque de etileno en el polímero a base de poliolefina de la capa de espuma, de por lo menos el 40% (p/p), de preferencia una proporción de por lo menos el 70% (p/p). Una proporción de por lo menos el 40% (p/p) es necesaria, para poder aprovechar las ventajas que pueden lograrse del empleo del multicopolímero en bloque. Así, no tiene lugar durante el proceso de estiramiento necesario en el proceso de fabricación, debido a la resiliencia del multicopolímero en bloque, un colapso duradero de las células de la espuma.

La espuma de la cinta adhesiva según la invención posee, según otro ventajoso perfeccionamiento de la invención, una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en MD/diámetro medio de las células en CD) de 0,25 a 1, y/o una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en CD/diámetro medio de las células en VD) de 2 a 18. Particularmente preferido es el cumplimiento de ambos parámetros, es decir, una espuma con una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en MD / diámetro medio de las células en CD), de 0,25 a 1 y simultáneamente, una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en CD / diámetro medio de las células en VD) de 2 a 18).

Frente a estos valores son preferidos además una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en MD/diámetro medio de las células en CD) de 0,25 a 0,60 y/o una relación de longitudes de las células (diámetro medio de las células en CD/diámetro medio de las células en VD) de 2,5 a 15.

En este contexto, la denominación MD (en inglés "machine direction") ("dirección de la máquina") se refiere a la dirección de la extrusión de la banda de espuma, CD ("cross direction") ("dirección transversal") se refiere a una dirección perpendicular a la MD y en un plano con la superficie de la banda de espuma. La denominación VD ("vertical direction") ("dirección vertical") significa la dirección perpendicular a la superficie de la banda de espuma.

El diámetro medio de las células en MD se determina fotografiando con un aumento de 60 veces la sección transversal de la espuma en el plano que comprende las direcciones MD y VD. Se determina el número de células en una línea de 15 cm de largo en la MD (la longitud en tamaño original de la fotografía es de 2500  $\mu\text{m}$ ), y el diámetro medio de la célula se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\text{diámetro de las células en MD } (\mu\text{m}) = 2500 (\mu\text{m})/\text{número de células}$$

Para la determinación del diámetro de las células en CD se procede de manera semejante, aunque debe calcularse a partir de una sección transversal de la espuma en el plano que abarca la CD y la VD. También se determina el número de células sobre una línea que va en la dirección CD.

El diámetro de las células en VD se obtiene a partir de una fotografía con la determinación del diámetro en MD. A conti-

nuación se determina el número de células a lo largo de tres líneas en VD y se determina la longitud exacta de esta línea. Para cada célula individual y el correspondiente número de células se calcula el diámetro correspondiente de las células, con la fórmula:

$$\text{diámetro de las células en VD } (\mu\text{m}) = \text{longitud de las líneas } (\mu\text{m}) / (60 \times \text{número de células})$$

a partir de la media aritmética de los tres valores obtenidos, se calcula el diámetro medio de las células en VD.

Para el empleo como material de soporte en una cinta adhesiva es además preferible un grueso de la banda de espuma en VD entre 200 y 3000  $\mu\text{m}$ , con particular preferencia entre 200 y 2000  $\mu\text{m}$ , y una densidad de 30 a 300  $\text{kg}/\text{m}^3$ . En particular, los gruesos en el margen inferior de gruesos, es decir, gruesos en VD entre 200 y 900  $\mu\text{m}$  pueden conseguirse muy bien mediante el empleo del multicopolímero en bloque de etileno con simultáneamente muy pequeñas tolerancias de grueso.

El proceso para la obtención de bandas con espuma de poliolefinas reticuladas con un grueso pequeño, como es necesario para el empleo como material de soporte en una banda adhesiva, se describe por ejemplo a continuación:

Una mezcla granulada con un contenido de por lo menos el 40% (p/p) de un multicopolímero en bloque de etileno, y un agente espumante térmicamente descomponible, se funde y se mezcla en una extrusionadora. La masa fundida se extrusiona en forma de una banda, y a continuación mediante una radiación ionizante se reticula hasta un grado de reticulación de

5 a 60% (p/p), y a continuación se espuma calentando. Después del proceso de espumado se enfría la banda de espuma y a continuación se vuelve a calentar de nuevo hasta que se alcanza un estado fundido o ablandado. En este estado, se estira la banda de espuma en MD, CD ó en ambas direcciones, de manera que se obtenga una relación de longitudes de las células (diámetro medio en MD / diámetro medio en CD) de 0,25 a 1 ó una relación de longitudes de las células (diámetro medio en CD / diámetro medio en VD) de 2 a 18.

10 El agente para la formación de espuma térmicamente descomponible, puede ser por ejemplo la azodicarbonamida, la N,N'-dinitrosopentametilentetramina ó el p-toluensulfonil-semicarbazida. Es ventajoso el empleo de la azodicarbonamida. Para obtener el deseado grado de espumado, así como las propiedades mecánicas apropiadas de la espuma, debe emplearse entre 1 y 40 partes en peso, de preferencia entre 1 y 30 partes en peso, referidas sobre 100 partes en peso del polímero a base de poliolefina.

20 Cuando es necesario, pueden añadirse antioxidantes como por ejemplo, el 2,6-di-t-butil-p-cresol, un agente auxiliar espumante como el óxido de zinc, un agente de nucleación, un estabilizador térmico, un colorante, un agente ignífugo, una sustancia de carga y/o aditivos similares, a la mezcla de granulado. Las proporciones deben escogerse de preferencia de forma que no se observe un empeoramiento de las propiedades mecánicas de la banda de espuma.

Ejemplos de métodos para la reticulación del polímero a base de poliolefina espumable, en forma de banda, comprenden

la irradiación en la dirección ionizante como por ejemplo, rayos de electrones, rayos  $\alpha$ , rayos  $\beta$  y rayos  $\gamma$ , además de la coextrusión de peróxidos orgánicos con la mezcla del granulado y el subsiguiente calentamiento hasta la descomposición del peróxido orgánico y similares. Ambos métodos pueden también ser combinados.

Ejemplos de peróxidos orgánicos apropiados son el 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexan, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexan, 2,2-bis(t-butilperoxi)octan, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, di-t-butilperóxido, t-butilcumilperóxido, dicumilperóxido,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxi-m-isopropil)benzol, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexin-3, benzoilperóxido, cumilperoxi-neodecanato, t-butilperoxibenzoato, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexan, t-butilperoxiisopropilcarbonato, t-butilperoxialilcarbonato y similares. La proporción del peróxido orgánico debe ser entre 0,1 y 3 partes en peso por 100 partes en peso del polímero a base de poliolefina.

El espumado del polímero a base de poliolefina en forma de una banda, puede efectuarse calentando mediante aire caliente, radiación IR, baño de sal, baño de aceite o similares. También son posibles combinaciones de estos métodos.

En el empleo como capa de soporte en una cinta adhesiva, se aplica sobre la lámina de espuma expandida por lo menos una, de preferencia dos, capas de masa adhesiva. En la o las capa(s) de masa adhesiva colocada(s) sobre la capa de soporte, se trata principalmente de una capa o de dos capas de adhesivo. Según unas variantes, es posible también un recubrimiento

con una capa activable térmicamente o un adhesivo reactivo. Para cintas adhesivas de doble cara, una o las dos capas pueden ser adhesivas, térmicamente activables, o adhesivas por reacción.

5 El soporte se recubre para el empleo de la cinta adhesiva por una o por las dos caras con el adhesivo por contacto preferido, como solución o dispersión, o bien al 100% (por ejemplo la masa fundida), o mediante coextrusión con el soporte. Alternativamente es posible un recubrimiento por  
10 transferencia de una capa de masa adhesiva mediante forrado, pero a diferencia de las láminas de espuma convencionales, no es necesariamente obligatorio. Debido a la ventajosa estabilidad térmica de la lámina de espuma con una alta proporción de multicopolímero en bloque, el recubrimiento con la masa  
15 adhesiva puede efectuarse también directamente. La (las) capa(s) adhesiva(s) puede(n) reticularse térmicamente o con rayos ricos en energía, y si es necesario, puede(n) recubrirse con una lámina separadora o con un papel de separación.

Son ventajosas en particular las cintas adhesivas en las  
20 cuales la capa de masa adhesiva, en particular la capa de masa autoadhesiva, son a base de acrilato, silicona, poliuretano y caucho (respectivamente, en el caso de cintas adhesivas de doble cara, en las cuales ambas capas adhesivas, en particular, ambas capas autoadhesivas, son a base de los compues-  
25 tos antes mencionados).

Para la optimización de las propiedades pueden mezclarse de preferencia las masas autoadhesivas a emplear, con uno o varios aditivos como promotores de adhesividad (resinas),

plastificantes, substancias de carga, pigmentos, absorbedores de UV, agentes protectores de la luz, agentes protectores del envejecimiento, agentes de reticulación, promotores de reticulación o elastómeros.

5 Es ventajoso un tratamiento previo físico de la capa de la lámina soporte, para la mejora de la adhesividad mediante un tratamiento con llama o un tratamiento corona.

Si es necesario, se aplica antes de la aplicación de la capa de adhesivo, una capa de imprimación, en particular  
10 exenta de disolvente, como por ejemplo, mediante coextrusión, de manera que entre la capa de la lámina soporte y la lámina de adhesivo se encuentre una capa de imprimación.

En otra versión, el material de soporte de doble cara se provee con un recubrimiento de substancia adhesiva por con-  
15 tacto. La cantidad de capa adhesiva por contacto es (también en la versión de una sola cara) de preferencia cada vez, de 10 a 120 g/m<sup>2</sup>, de preferencia, de 25 a 100 g/m<sup>2</sup>, (cantidades referidas a después de una eventual necesaria eliminación del agua o del disolvente; las cifras corresponden también apro-  
20 ximadamente al grueso en µm).

El adhesivo a emplear para proveer de una o dos capas el material de soporte, es con particular preferencia una masa adhesiva por contacto de poliacrilato, la cual comprende un polímero, que con referencia al polímero comprende,

- 25
- De un 79 a un 100 % en peso de un éster del ácido acrílico y/o un éster del ácido metacrílico y/o sus ácidos libres de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)(\text{COOR}^4)$ , en donde  $\text{R}^3$  representa H ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^4$  representa H ó cadenas alquílicas de 1 a

30 átomos de carbono, y

- de un 0 a un 30 % en peso de monómeros no saturados olefínicos con grupos funcionales, en donde los datos en peso se refieren al polímero.

5 También pueden obtenerse cintas adhesivas por contacto, autoadhesivas por una capa, a base de una lámina de espuma. En esta versión, es posible recubrir el conjunto con una sustancia activa antiadhesiva sobre la cara del soporte que no está recubierta con masa adhesiva.

10 La invención comprende también cintas adhesivas descritas en la invención, las cuales en inmediata o mediata proximidad a la capa de soporte presentan todavía por lo menos otra capa funcional. Ejemplos de capas funcionales son capas de barniz coloreado, imprimación o sustancia activa antiadhesiva.  
15

La expresión general "cinta adhesiva" comprende en el sentido de la presente intención, todas las estructuras planas como las láminas o trozos de lámina extendidas en dos dimensiones, bandas de extensa longitud y ancho limitado, trozos de banda, etiquetas, troquelados y similares.  
20

Según otra versión preferida de la invención, la superficie de la capa de espuma, está modificada, por una o dos caras por lo menos parcialmente, de preferencia por las dos caras, y por toda la superficie, mediante tratamiento con plasma, en particular un recubrimiento con plasma, de tal forma que la afinidad con la masa adhesiva por contacto aumenta debido a un aumento de la energía superficial. La energía superficial aumenta mediante un almacenamiento en  
25

presencia de oxígeno.

Además, la superficie de la capa de espuma puede volverse áspera por una o por las dos caras por lo menos parcialmente, mediante el empleo de un reactivo que corroe la superficie, para aumentar la energía superficial de la superficie.

Como reactivo, se emplean los ácidos tricloroacético o tricloroacético en combinación con compuestos cristalinos inertes, de preferencia, compuestos de silicio, con particular preferencia, de  $[\text{SiO}_2]_x$ .

Tienen una especial importancia las cintas adhesivas según la invención, en el empleo como cintas de montaje de clichés. Puesto que durante el proceso de impresión debido al tratamiento previo del substrato a imprimir, y a las altas velocidades de impresión, se produce un calentamiento del cliché de impresión de polímero y de la cinta adhesiva que se encuentra debajo, la cinta adhesiva empleada debe tener una alta resiliencia constante, también a temperatura elevada.

La cinta adhesiva según la invención se caracteriza particularmente por una resiliencia constante del soporte de espuma así como una alta estabilidad térmica.

Justamente en las cintas de montaje de clichés se ha demostrado particularmente ventajoso cuando éste tiene una lámina de estabilización, por ejemplo de polietilentereftalato (PET), que impide un alargamiento y con ello un cambio de grueso de la cinta adhesiva en el montaje y reposición de la cinta adhesiva y del cliché. Además la lámina de estabilización sirve para la distribución de la fuerza durante el proceso de impresión. La lámina de estabilización está anclada

en particular sobre una capa de masa adhesiva por contacto sobre la lámina de espuma. Dado que las cintas de montaje de clichés deben estar provistas de adhesividad por ambos lados, se encuentra además masa adhesiva sobre las caras libres del soporte de espuma y de la lámina de estabilización.

Puesto que la cara posterior del cliché dirigida a la cinta adhesiva, consta igualmente de una lámina PET, se recomienda ayudar al anclaje de la masa adhesiva por contacto sobre la lámina de estabilización de la cinta adhesiva del cliché, mediante un tratamiento previo. Solamente de esta manera se puede evitar con absoluta seguridad cuando se desmonta el cliché, un arrastre de la masa adhesiva por contacto, de la cinta adhesiva del cliché al cliché. Son apropiados como métodos para el tratamiento previo el tratamiento corona y/o una imprimación sobre la lámina; es particularmente apropiado para un tratamiento previo un proceso de corrosión. Mediante este proceso de corrosión pueden obtenerse muy buenos resultados para el anclaje de masas adhesivas, cuando se emplea como reactivo el ácido tricloracético ( $\text{Cl}_3\text{-COOH}$ ) ó el ácido tricloroacético en combinación con compuestos cristalinos inertes, de preferencia, compuestos de silicio, con particular preferencia,  $[\text{SiO}_2]_x$ .

De preferencia, la lámina de PET tiene un grueso de 5  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , de preferencia, de 5  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ , con particular preferencia, 23  $\mu\text{m}$ .

El proceso de obtención de las láminas de espuma de PE así como las propiedades del producto final son según la invención fuertemente dependientes de la materia prima de PE

empleada. Para la estabilización de la lámina de espuma es imprescindible necesario una reticulación del polietileno antes del espumado, por ejemplo mediante rayos UV, de preferencia mediante rayos de electrones. Una reticulación irregular conduce a variaciones del grueso en la lámina espumada. Para el experto fue sorprendente que después de la expansión del multicopolímero en bloque según la invención, se obtuviera un grueso constante con unas tolerancias del grueso, como máximo de  $\pm 15\%$ , así como una superficie lisa de la banda de la lámina de espuma. Esta notable constancia del grueso podría tener su base en la estrecha distribución de pesos moleculares del multicopolímero en bloque, y en la regular distribución en el polímero de los segmentos duros y blandos, mediante lo cual la reticulación alcanzada es muy regular.

Las cintas adhesivas según la invención, con la descrita banda de espuma, con un contenido de por lo menos el 40% (p/p), de un multicopolímero en bloque de etileno, muestran sorprendentemente una resiliencia muy constante, también después de una repetida carga. La resiliencia se cuantifica en la técnica de medición, como resistencia a la compresión según la norma DIN 53577. Para la medición de la resistencia a la compresión, se comprime la espuma del ensayo cuatro veces alrededor del 70% del grueso originario. El valor de la medición al 40% de compresión en el primero y cuarto ciclo de compresión se toma como resistencia a la compresión de la banda de la lámina de espuma. Una buena resiliencia de una espuma conduce a un valor constante de la resistencia a la compresión, es decir un pequeño cambio entre los valores del primero y del cuarto ciclo. Según la invención, las bandas de

espuma del multi-copolímero en bloque de etileno poseen, en comparación con las bandas de espuma de polietileno-EVA en resistencias similares de compresión en el primer ciclo, alrededor de un 30% más alto del valor de compresión en el cuarto ciclo de compresión, obteniéndose las bandas de espuma por un procedimiento equiparable. La causa de ello podría ser, que el tamaño de las células de una espuma según la invención (ver figura 1a), está claramente por debajo de una espuma de polietileno y EVA (ver figura 1b). Ante todo, a una temperatura elevada por encima de los 50 °C, la espuma según la invención es claramente superior en resistencia a la compresión convencional. Mientras que la espuma de polietileno y EVA muestra un claro descenso de la resistencia a la compresión, la resistencia a la compresión de la espuma según la invención, permanece constante hasta temperaturas de 100 °C. Debido a la propiedad de una ventajosa resistencia a la compresión, las cintas adhesivas según la invención son muy apropiadas para utilizarlas como cinta para el montaje de clichés.

En la figura 2 se muestra la cinta adhesiva según la invención, en una versión y empleo particularmente ventajosos, sin que con ello se quiera limitar innecesariamente la invención.

La cinta adhesiva sirve para el pegado de un cliché, el cual se compone de una lámina 2 de PET y una capa de un fotopolímero 1.

Las capas 3 hasta la 6 representan una cinta adhesiva para clichés, con espuma, adhesiva por las dos caras, la cual

es comprimible gracias a su soporte de espuma 5.

Empezando por la cara por la cual el cliché se adhiere, la cinta adhesiva se compone de las siguientes partes individuales:

5           3- una masa adhesiva por contacto para el anclaje del cliché

          4- una imprimación para mejorar el anclaje de la primera masa adhesiva por contacto

          5- lámina estabilizadora

10          6- masa adhesiva para la unión de la lámina estabilizadora con el soporte de espuma

          7- soporte de espuma

          8- masa adhesiva por contacto para el anclaje sobre el cilindro impresor

15          Además, la masa adhesiva puede proveerse por una o por las dos caras con un recubrimiento de papel, o con una lámina correspondiente, en particular una lámina siliconada por ambas caras, con la finalidad de un buen almacenamiento y una manipulación más cómoda durante la utilización.

20

### **Métodos de ensayo**

Las mediciones se efectúan, cuando no se menciona otra cosa, en un clima de ensayo de  $23 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad relativa.

25          La densidad de los polímeros se determina mediante la norma ISO 1183 y se expresa en g/cm<sup>3</sup>.

El punto de fusión de los cristales ( $T_{cr}$ ) se determina por el DSC según la norma MTM 15902 (método Basell), o respec-

tivamente según la norma ISO 3146.

El grueso se determina según la norma DIN 53370, de manera que el calibre esté plano (no arqueado). En las láminas estructuradas, el grueso debe tomarse como base antes de la  
5 estampación. Esto es posible posteriormente mediante el peso superficial (determinado según la norma DIN 53352) y cálculo con la densidad. La profundidad de estampación es la diferencia entre el grueso con y sin estampación.

La resistencia a la compresión se define como la tensión  
10 de compresión, determinada en el proceso de carga en  $\text{N/cm}^2$ , para una deformación prefijada de la banda de la película de espuma. Para la obtención de una probeta con unas medidas de 50 x 50 mm y un grueso mínimo de 25 mm, se apilan muestras de la banda de la lámina de espuma con una longitud de los lados  
15 de 50 x 50 mm con los cantos rectos, hasta conseguir una altura de 25 mm. La probeta se comprime mediante una máquina de ensayos de compresión con una velocidad de 50 mm/minuto cuatro veces alrededor del 70% del grueso original (la medición da principio cuando se alcanza una fuerza previa de 0,1 kPa).  
20 Los valores de medición con el 40% de compresión en el primero y cuarto ciclo de compresión se consideran como la resistencia a la compresión de la banda de película de espuma.

Los siguientes ejemplos tienen por objetivo aclarar la invención sin limitar su ámbito de aplicación:

25 **Ejemplo 1**

1) Síntesis de los catalizadores para la obtención del multicopolímero en bloque de etileno:

El [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil)

( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metan))hafnio dimetilo (catalizador 1), fue obtenido correspondientemente en las patentes WO 03/040195 A1 y WO 04/024740 A1.

La síntesis del bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino) zirconio dibenzilo (catalizador 2) transcurrió como sigue:

a) Síntesis de la (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imin-2-metilciclohexilamina. (8,44 ml, 64,0 mmoles) se disolvieron en metanol (90 ml). A esta solución se añadió di-t-butilsalicaldehído (10,00 g, 42,67 mmoles), la solución se agitó durante tres horas y a continuación se enfrió durante 12 horas a -25 °C. La sustancia amarilla aparecida se separó por filtración, se lavó con metanol frío (2 x 15 ml), y a continuación se secó. El rendimiento fue de 11,20 g.

b) Síntesis del bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino)zirconio dibencilo. Una solución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmoles) en tolueno (200 ml) se añadió lentamente a  $Zr(CH_2F)_4$  (5,28 g, 11,6 mmoles) en tolueno (600 ml). Después de una hora a 25 °C se añadió tolueno (680 ml) con lo cual se obtuvo una solución con una concentración 0,00783 M.

Como cocatalizador, se empleó una mezcla de sales de metil-di(alquilo de 14 a 18 átomos de carbono)-amonio del tetrakis(pentafluorfenil)borato. Estas sales fueron obtenidas mediante la reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, Akzo-Nobel), con HCl y  $Li[B(C_6F_5)_4]$ , esencialmente como se describe en la patente US 5.919.983 A1, ejemplo 2.

2) Síntesis del multi-copolímero en bloque de etileno

Se obtuvo un multi-copolímero en bloque de etileno, mediante una „chain-shuttling-Polimerisation" ("polimerización tipo lanzadera, de la cadena") de la siguiente manera: Se efectuó una polimerización continua en solución en un autoclave con agitador integrado. Una mezcla de hidrocarburos isoparafínicos (Isopar™ E de ExxonMobil), etileno (1,22 kg/hora), 1-octeno (1,63 cm<sup>3</sup>/minuto) e hidrógeno (21,70 cm<sup>3</sup>/minuto) se introdujeron en un reactor atemperado (4 litros). La entrada de disolvente al reactor y su presión interna fueron regulables. Además se introdujeron en el reactor el catalizador 1 (0,07 kg/hora), el catalizador 2 (0,06 kg/hora), el cocatalizador (0,13 kg/hora) y zincdietilo (0,25 kg/hora), cada vez en Isopar™ E. El caudal del Isopar™ E fue en total de 11,3 kg/hora. Los reactivos y catalizadores se introdujeron en las proximidades del fondo del reactor. La polimerización se efectuó con el reactor completamente lleno y una presión de 3,45 MPa a 120 °C con fuerte agitación. El producto resultante de la polimerización se descargó por vaciado en la proximidad de la tapa del reactor. La reacción se interrumpió por adición de una pequeña cantidad de agua así como de estabilizadores. La mezcla de reacción, una vez terminada la polimerización, se calentó, y los componentes volátiles fueron eliminados. El producto tenía una densidad de 0,883 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 121 °C, una masa molar de  $M_w = 118500$  g/mol y una  $M_n = 53100$  g/mol ( $M_w/M_n = 2,2$ ).

### 3) Obtención de la banda de película con espuma

Una mezcla granulada de 100 partes en peso del multico-  
polímero en bloque de etileno, 5 partes en peso de azodicar-  
bonamida, 0,3 partes en peso de 2,6-di-t-butil-p-cresol y una  
5 parte en peso de óxido de zinc, se extrusionó a 150 °C para  
obtener una banda de película con un ancho de 200 mm y un  
grueso de 0,8 mm.

A continuación, la banda de película se irradió con ra-  
yos de electrones con una dosis de 50 kGy, para reticular la  
10 banda de película. La banda de película reticulada se condujo  
a continuación, de forma continua, a través de un horno de  
espumado, regulado a una temperatura de 250 °C mediante aire  
caliente y calentamiento con rayos IR. Debido a la tempera-  
tura presente, empezó el espumado de la banda de película.

15 Después de salir del horno de espumado, la banda de  
película con espuma se estiró a temperaturas entre 200 y  
250 °C en CD. Simultáneamente, la banda de película con espu-  
ma fue transportada a una velocidad de enrollado, mayor que  
la velocidad con la cual la banda de película era trans-  
20 portada en el horno de espumado (velocidad de la banda), con  
lo cual sufrió un estiramiento en MD. Mediante el estira-  
miento en CD y MD se ajustaron el ancho, el grueso, el grado  
de expansión y la relación de longitudes de las células de la  
espuma, como se muestran en la tabla 1.

25

### 4) Obtención del poliacrilato

Un reactor de vidrio de 2 litros para polimerizaciones  
con radicales convencionales, se cargó con 40 g de ácido

acrílico, 360 g de hexilacrilato de 2-etilo, y 133 g de acetona/isopropanol (96: 4). Después de 45 minutos del paso a través de nitrógeno gas, con agitación, el reactor se calentó a 58 °C y se añadieron al mismo 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo 64<sup>TM</sup>, de la firma DuPont). A continuación, se calentó el baño calefactor externo a 75 °C y se efectuó la reacción constantemente a esta temperatura externa. Después de 1 hora de reacción, se añadieron de nuevo 0,2 g de AIBN. Después de 4 y 8 horas se diluyó cada vez con 100 g de una mezcla de acetona/isopropanol (96: 4). Para la reducción de los iniciadores restantes se añadieron después de 8 y después de 10 horas, cada vez, 0,6 g de bis-(4-terc.-butilciclohexanil)-peroxi-dicarbonato (Perkadox 16<sup>TM</sup>, de la firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpió después de 24 horas de duración y se enfrió a temperatura ambiente.

A continuación, se mezcló el poliacrilato con 0,4% en peso de acetilacetonato de aluminio (III) (3% de solución en isopropanol), se diluyó con isopropanol hasta un contenido en sustancias sólidas del 30%, y a continuación, se recubrió la solución con un papel de separación. Después del secado durante 20 minutos a 90 °C el aporte de masa fue de 50 g/m<sup>2</sup>.

#### 5) Obtención de la cinta adhesiva

La banda de película con espuma se trató antes del recubrimiento por las dos caras mediante el procedimiento corona. El aporte de masa adhesiva tuvo lugar por ambos lados del material de soporte cavitado, mediante forrado con papel separador de recubrimiento. A continuación, el papel separador se

recubrió de nuevo por una cara y la banda adhesiva se enrolló sobre un eje soporte.

### **Ejemplo 2**

5 Una mezcla granulada de 100 partes en peso de un multicopolímero en bloque de etileno (Dow Chemical Company, nombre comercial Ibfuse D 9507), 5 partes en peso de azodicarbonamida, 0,3 partes en peso de 2,6-di-t-butil-p-cresol, y una parte en peso de óxido de zinc, se extrusionó a 150 °C para  
10 obtener una banda de película con un ancho de 200 mm y un grueso de 0,8 mm.

El siguiente proceso fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

### **Ejemplo de comparación 1**

15 Una mezcla granulada de 20 partes en peso de un polietileno (adquirido en la firma Sabic Europe con el nombre comercial de "LDPE 2404AN00", densidad: 0,925 g/cm<sup>3</sup>, punto de fusión: 107 °C) y 80 partes en peso de un copolímero etilenoacetato de vinilo (contenido en etileno: 18% (p/p), así como  
20 una proporción de aditivo como en el ejemplo 1, se extrusionó a 130 °C para obtener una banda de película con iguales medidas que en el ejemplo 1.

El proceso subsiguiente fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

25 Los parámetros importantes del proceso así como las propiedades de la banda de película con espuma resultantes, están representadas en la tabla 1:

Tabla 1: Parámetros del proceso y propiedades de las bandas de las películas de espuma

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo de comparación 1
Velocidad de enrollado/velocidad de la banda		2,50	2,45	2,15
Grado de estiramiento	MD	1,2	1,1	1,3
	CD	2,0	2,0	2,4
Relación de longitudes de las células	MD/CD	0,53	0,50	0,45
	CD/VD	5,53	5,84	13,21
Ancho (mm)		860	860	1050
Grueso (mm)		0,6	0,6	0,6
Grado de reticulación (% (p/p))		25	24	25
Grado de expansión		4,5	4,4	4,8
Resistencia a la compresión 1 <sup>er</sup> ciclo (N/cm <sup>2</sup> )		32 ±9	31 ±8	31 ±9
Resistencia a la compresión 4 <sup>o</sup> ciclo (N/cm <sup>2</sup> )		30 ±10	29 ±10	23 ±8

5

Como se desprende de la tabla 1, la resistencia a la compresión de las bandas de las láminas de las películas de espuma del multi-copolímero en bloque de etileno (ejemplos 1 y 2) con respecto a la del ejemplo de comparación 1 en el 4<sup>o</sup> ciclo de compresión, es alrededor de un 30% mayor. Este mayor valor es ventajoso, puesto que la disminución observada de la resistencia a la compresión de la banda de película con espuma del ejemplo de comparación 1, entre el ciclo 1<sup>o</sup> y 4<sup>o</sup>, es de un 26%. Una resistencia a la compresión constante es importante para el empleo como cinta de montaje para clichés, puesto que de esta manera es innecesario efectuar los ajustes adecuados de la máquina de imprimir durante la impresión. Con

15

ello se facilita el trabajo del impresor. Debido a los diferentes puntos de fusión de las poliolefinas (en el ejemplo 1: 121 °C, en el ejemplo de comparación 1: 107 °C), la resistencia a la compresión de una banda de película con espuma sobre  
5 la base de un multi-copolímero en bloque de etileno, es además más estable a la temperatura que las películas con espuma de polietileno, o que los copolímeros al azar de polietileno, o mezclas de los mismos.

**REIVINDICACIONES**

1. Cinta adhesiva a partir de un soporte y una capa de masa adhesiva aplicada como mínimo por una cara sobre el soporte, en donde el soporte presenta por lo menos una capa  
5 de espuma de un polímero a base de una poliolefina,

**caracterizada porque,**

el polímero a base de una poliolefina contiene un multicopolímero en bloque de etileno en una proporción de por lo menos el 40% (p/p), en donde el multicopolímero en bloque de  
10 etileno se compone de bloques de segmentos duros, que contienen por lo menos un 95% (p/p) de etileno y un comonómero, y de bloques de segmentos blandos, que contienen etileno y un comonómero, en donde la proporción de comonómero en los bloques de segmentos blandos está entre el 10 y el 20 % en moles.

15 2. Cinta adhesiva según la reivindicación 1,

**caracterizada porque,**

los bloques de segmentos duros tienen un punto de fusión de los cristales de por lo menos 110 °C.

3. Cinta adhesiva según la reivindicación 1 ó 2,

20 **caracterizada porque,**

el multicopolímero en bloque de etileno se obtiene mediante el procedimiento de "chain-shuttling-Polymerisation" ("polimerización tipo lanzadera, en cadena").

4. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3,  
25

**caracterizada porque,**

el comonómero es una olefina de 3 a 10 átomos de carbono, de preferencia una olefina de 8 átomos de carbono.

5. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

la capa de espuma se obtiene por extrusión del polímero a base de una olefina reticulada particularmente por vía física, y de un agente de esponjamiento para obtener una banda de película expandida y la subsiguiente expansión de esta lámina de película.

6. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

- el grado de reticulación del polímero a base de una poliolefina reticulada de la capa de espuma, es del 5 al 60 % (p/p),
- la relación de longitudes de las células de la capa de espuma (diámetro medio de las células en MD / diámetro medio de las células en CD) es de 0,25 a 1, y/o
- la relación de longitudes de las células de la capa de espuma (diámetro medio de las células en CD / diámetro medio de las células en VD) es de 2 a 18.

7. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

la capa de espuma tiene un grueso en VD entre 200 y 3000  $\mu\text{m}$ , con particular preferencia entre 200 y 2000  $\mu\text{m}$ , y/o una densidad de 30 a 300  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

8. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

en el caso de una capa de masa adhesiva aplicada sobre el soporte por lo menos por una cara, se trata de una masa adhesiva por contacto escogida del grupo formado por adhesivos de acrilato, adhesivos de silicona, adhesivos de poliuretano y adhesivos de caucho.

9. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

la capa de masa adhesiva tiene un grueso de máximo 100  $\mu\text{m}$ , de preferencia máximo de 50  $\mu\text{m}$ .

10. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

la capa de masa adhesiva por contacto se compone de una masa adhesiva por contacto de poliacrilato y comprende un polímero, que con respecto al polímero

(b1) representa del 79 al 100 % en peso de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico y/o sus ácidos libres con la fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)(\text{COOR}^4)$ , en donde  $\text{R}^3$  representa H ó  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^4$  representa H ó cadenas alquílicas de 1 a 30 átomos de carbono, y

(b2) contiene de 0 a 30 % en peso de monómeros olefínicos sin saturar con grupos funcionales.

11. Cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes,

**caracterizada porque,**

la capa de soporte junto a la capa de espuma presenta

por lo menos otra capa funcional.

12. Empleo de una cinta adhesiva según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes como cinta para montaje de clichés en la industria impresora.

5

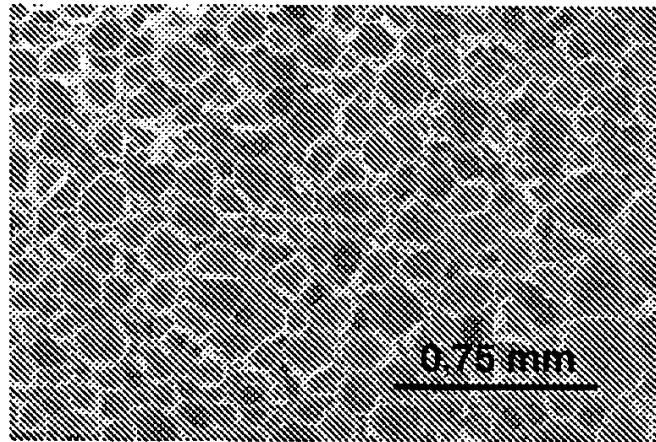


Fig. 1a

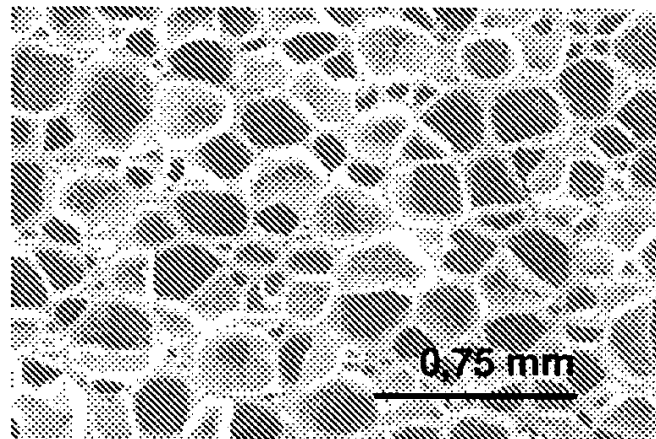


Fig. 1b

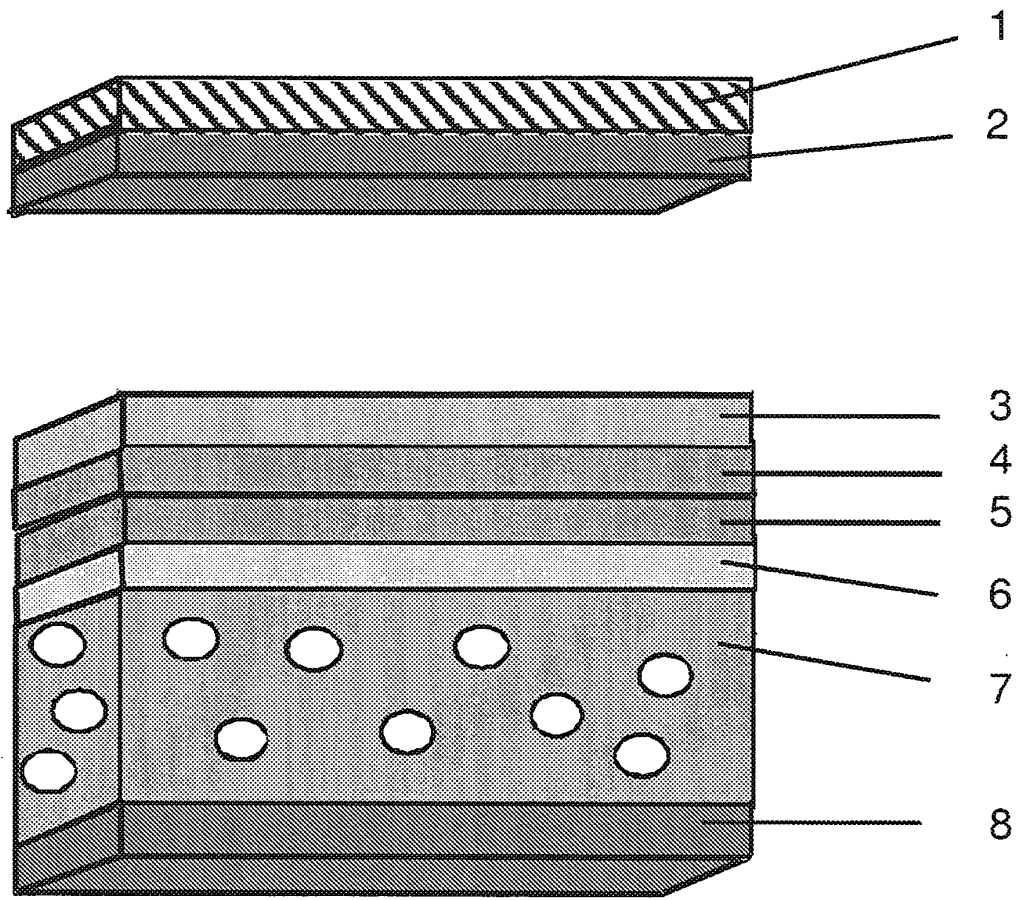


Fig. 2