



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 232**

51 Int. Cl.:

**B32B 7/06** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08F 295/00** (2006.01)

**C09J 7/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08161616 .1**

96 Fecha de presentación : **01.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2025507**

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

54

Título: **Agente de separación a base de bloques múltiples de copolímeros de etileno.**

30

Prioridad: **13.08.2007 DE 10 2007 038 239**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.05.2011**

73

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

72

Inventor/es: **Behrens, Nicole**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 358 232 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).

## DESCRIPCION

Agente de separación a base de bloques múltiples de copolímeros de etileno.

La invención se refiere a un agente de separación a base de bloques múltiples de copolímeros de etileno así como al empleo del agente de separación, en particular en una cinta adhesiva.

- 5 Como agente de separación se designan aquellas sustancias sólidas o líquidas, que disminuyen las fuerzas de adhesión entre dos superficies contiguas (por ejemplo, pieza moldeada/molde), es decir, que inhiben su adhesión a la vez que forman entre ambas superficies una ligera película separable (agente antiadhesivo).

10 Los papeles y láminas de separación siliconados para emplear en unión con masas adhesivas de acrilato y caucho son ya conocidas desde hace tiempo y tienen una amplia utilización. Una desventaja es, sin embargo el peligro de un trasvase de la silicona encima de la superficie, la cual presenta a continuación una mala superficie adhesiva para el agente adhesivo y para colorantes. Además, para la siliconización es necesario un recubrimiento del papel de separación/lámina de separación y a continuación una reticulación de este recubrimiento.

15 Una capa funcional que puede aplicarse como capa coextrusionada en la obtención de una lámina de separación ahorraría un paso de trabajo y por lo tanto se prefiere frente a un tratamiento con silicona. Puede efectuarse fácilmente una coextrusión principalmente con poliolefinas. Por este motivo sería posible el empleo de una poliolefina como capa funcional con poder de separación como una variante muy atractiva del tratamiento con silicona, pero hasta ahora esto es sólo posible muy limitadamente.

20 El empleo de una lámina de separación de polietileno para una masa adhesiva de acrilato y caucho está descrito en la patente GB 676. 559 A. En el momento de la inscripción, el único polietileno comercialmente adquirible era un polietileno de baja densidad con una densidad entre aproximadamente 0,915 y 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Para masas adhesivas de acrilato puro con una alta temperatura de transición vítrea son particularmente apropiadas aquellas láminas de separación de polietileno, que son claramente débiles en unión con masas adhesivas de acrilato y caucho mezcladas con resina. Particularmente después de un largo almacenamiento las fuerzas de separación entre la lámina de separación y la masa adhesiva son demasiado altas.

25 En la patente US 5.948.517 A1 se describe una lámina de separación con una fuerza máxima de separación de 0,39 N/cm de polietileno lineal con una densidad entre 0,865 y 0,900 g/cm<sup>3</sup> y con una polidispersión por debajo de 5,0. Aunque la publicación no está limitada a determinadas masas adhesivas, pueden emplearse masas adhesivas de acrilato mediante la limitación de la fuerza de separación, a solamente masas adhesivas escogidas de acrilato. Masas adhesivas de acrilato fuertemente adhesivas sobre polietileno lineal en el margen de densidades definidas en la publicación, alcanzan fácilmente fuerzas de separación hasta de 2 N/cm. Para las masas adhesivas de caucho, el empleo de láminas de separación de polietileno es todavía menos apropiado.

35 El empleo de polietilenos lineales con densidades superiores a los 0,90 g/cm<sup>3</sup> como láminas de separación para masas adhesivas de acrilato está descrito en la patente EP 0 742 814 A1. La publicación se limita a polietilenos lineales en unión con masas adhesivas de acrilato, en donde se trata de polietilenos y copolímeros al azar de  $\alpha$ -olefinas y etileno. Por regla general se emplean el 1-buteno ó 1-octeno como  $\alpha$ -olefina. Con una proporción creciente de  $\alpha$ -olefina disminuye la densidad del polímero, puesto que la  $\alpha$ -olefina estadísticamente construida estorba la cristalización del polietileno. Cuanto más pequeña es la densidad, más pequeña es también la fuerza de separación que debe ser aplicada para la separación de la lámina de separación y de la masa adhesiva. Sin embargo, con la densidad disminuye por regla general también el punto de fusión. En particular cuando las láminas de separación en unión con la masa adhesiva permanecen almacenadas durante largo tiempo en condiciones climáticas a menudo no controladas, los puntos de fusión de la lámina de separación de la patente EP 0 742 814 A1, del tipo de polietileno EXACT 4006 de 60 °C, no son aceptables. Una tal lámina de separación puede ser empleada en la práctica solamente en casos excepcionales, puesto que puede tener lugar la fusión del polietileno y el bloqueo de los rollos de cinta adhesiva.

45 Los polietilenos descritos en la patente EP 0 742 814 A1, con densidades como máximo de 0,90 g/cm<sup>3</sup>, pueden emplearse además del empleo en láminas de separación naturalmente también como capa externa de una cinta autoadhesiva, para disminuir la adhesividad de la masa adhesiva de acrilato sobre la parte posterior de la cinta adhesiva. El bajo punto de fusión de este polietileno es sin embargo también en esta aplicación una gran desventaja.

50 Un copolímero de multibloques de etileno, el cual se designa también como OBC ("olefin block copolymer") ("copolímero de bloques de olefina"), se describe en la patente WO 2005/090427 A1. Este copolímero de multibloques se obtiene a partir de la polimerización de dos olefinas en presencia de dos catalizadores de polimerización de diferente selectividad con respecto a ambas olefinas así como un reactivo de transferencia de cadenas ("chain shuttling agent") ("agente de transferencia de cadenas").

En un copolímero de multibloques existen bloques estructuralmente diferenciados del copolímero. Una parte de los bloques consiste como se describe en la patente EP 0 742 814, en copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina, aunque sin embargo con muy alta proporción de  $\alpha$ -olefinas. La otra parte contiene solamente una muy pequeña proporción de  $\alpha$ -olefina, de manera que puede tener lugar una cristalización del polietileno de estos bloques de copolímero.

5 Mediante estos cristalizados el punto de fusión del copolímero de multibloques está claramente en más altas temperaturas que el punto de fusión de los copolímeros al azar de idénticos monómeros.

También en la patente US 2006/0199912 están descritas láminas para envasado a base de copolímeros de multibloques de etileno.

10 El objetivo de la invención es por lo tanto la puesta a punto de un agente de separación en particular para una cinta adhesiva adhesiva por una cara, el cual después de un prolongado almacenamiento en contacto con una masa adhesiva de acrilato o de silicona (hasta dos años a temperaturas de hasta 80 °C), se separe todavía con facilidad.

Este objetivo se resuelve mediante un agente separador según lo establecido en la reivindicación principal. Objetivo de las reivindicaciones secundarias son ventajosas modificaciones del objetivo de la invención.. Por otra parte la invención se refiere a las propuestas de aplicación del agente separador según la invención.

15 En consecuencia, la invención se refiere a un agente de separación en particular para una masa adhesiva con un copolímero de múltiples bloques de etileno, en donde el copolímero de múltiples bloques de etileno está formado por bloques de segmentos duros, los cuales contienen por lo menos el 95% (p/p) de etileno y un comonómero, y de bloques de segmentos blandos, que contiene etileno y un comonómero en donde la proporción de comonómero en los bloques de segmentos blandos está entre 10 y 20 moles %, y en donde la proporción en bloques de segmentos

20 duros del copolímero de múltiples bloques de etileno es del 45% (p/p).

Según una primera versión ventajosa de la invención los bloques de segmentos duros presentan un punto de fusión del cristalizado de por lo menos 110 °C.

Según otra versión ventajosa de la invención, los copolímeros de multibloques de etileno se obtienen mediante el procedimiento de "chain-shuttling-Polymerisation" ("polimerización por desplazamiento de las cadenas") .

25 En la "chain-shuttling-Polymerisation" ("procedimiento de polimerización por desplazamiento de las cadenas") se emplean dos catalizadores diferentes, que construyen las diferentes estructuras poliméricas. Mediante una transferencia de la cadena del polímero desde uno hasta otro catalizador, se obtienen los polímeros de multibloques que están formados de segmentos con diferentes microestructuras (por ejemplo estructura semicristalina (duro)/estructura amorfa (blando)). Los segmentos se diferencian por su estructura química mediante una alta (en el

30 segmento duro) o pequeña (en el sedimento blando) proporción de polietileno en el polímero.

El comonómero cuya proporción en el sedimento blando es de entre 10 y 20 moles%, de preferencia entre 15 y 17 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-vinilacetato y monómeros similares es también posible.

Mediante la copolimerización del comonómero se obtienen segmentos amorfos de baja densidad.

35 En el procedimiento se emplea un catalizador 1, el cual se obtiene de una mezcla de eteno/ $\alpha$ -olefina superior (1-octeno), una poliolefina semicristalina dura, la cual tiene una alta tasa de incorporación para los éteres y una baja tasa de incorporación para el 1-octeno.

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

40 Junto a los catalizadores 1 y 2 se encuentra además un reactivo de transferencia de las cadenas, el cual garantiza una transferencia reversible de las cadenas del polímero entre los catalizadores. Como producto se obtiene el copolímero de multibloques descrito más arriba con una proporción, que puede regularse, entre segmentos duros y segmentos blandos. Como catalizador 1 y catalizador 2 pueden emplearse por ejemplo, el [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido](2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)] hafnio dimetil y 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno)1-(N-(1-metiletil) immino)metil)(2-oxoil) zirconio dibencilo ó el [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido](2-isopropil-

45 fenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetil y 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(2-metilciclo-hexil)-imino)metil)(2-oxoil) zirconio dibencilo, en cada caso por ejemplo, con zinc dietilo como agente de transferencia entre cadenas.

Para disminuir la fuerza de separación entre la capa de masa adhesiva y la capa externa de la cinta adhesiva o de una lámina de separación es necesario que el copolímero de multibloques de etileno que está en la capa externa tenga una proporción de segmentos duros de como máximo el 45% (p/p), de preferencia un 35% (p/p). Los copolímeros de multibloques de etileno con una alta proporción de segmentos duros muestran una elevada fuerza de separación para la masa adhesiva y por lo tanto no son apropiados para la aplicación.

Debido a la presencia de las zonas cristalinas, el experto tendría que abstenerse de emplear el copolímero de multibloques en un agente de separación puesto que una elevada cristalinidad va correlativa con malas propiedades como agente de separación en relación a las masas adhesivas de acrilato.

De preferencia, se emplea el agente de separación según la invención en forma de una capa cerrada, en particular como una lámina, llamada también lámina de separación. Según una de las versiones preferidas de la invención la capa consiste como mínimo en un 70% en peso de agente de separación. Mediante la adición de otra poliolefina puede modificarse el poder de separación de la capa. Para obtener un pequeño efecto de separación, se prefiere la mezcla con hasta un 30% en peso de un polietileno o un polipropileno. La lámina de separación puede estar formada por una sola capa, pero también por varias capas, aplicando otras capas sobre la capa del agente de separación.

Por otra parte se prefiere que cuando el agente de separación se aplique como una capa cerrada sobre la cara posterior abierta, se emplee un material de soporte equipado con una masa adhesiva de una sola cara. De preferencia, el material de soporte de la cinta adhesiva consiste por lo menos de dos capas, a saber la propia lámina de soporte y la capa del agente de separación aplicada sobre la misma. De preferencia, se trata ante todo de materiales de soporte que se obtienen mediante la coextrusión de las dos capas laminares, de manera que no es necesario ningún paso adicional para la laminación o el forrado de una única capa laminar.

La capa de agente de separación de copolímero de multibloques de etileno, debe tener, de preferencia, un grueso como máximo de 20  $\mu\text{m}$ , con más preferencia, un máximo de 10  $\mu\text{m}$ . El empleo de capas laminares o láminas de separación más gruesas, que constan de copolímeros de multibloques no es una desventaja con respecto al efecto de separación,. La causa de que se prefiera el empleo de capas con un máximo 20  $\mu\text{m}$  de grueso, es más bien debido a la optimización del precio del producto final.

Cuando se emplea el copolímero de multibloques de etileno como capa del agente de separación del exterior en un material de soporte de varias capas, la capa laminar contigua consta según otra versión ventajosa de la invención como mínimo de un 50% (p/p) de homo-, co- ó terpolímero de polietileno, polipropileno y/o polibutileno. Mediante la coextrusión de estos polímeros y del copolímero de múltiples bloques la adhesión entre ambos es tan grande que aún bajo carga no tiene lugar ninguna separación de las capas individuales entre sí. Cuando se emplea una capa adhesiva intermedia entre la capa externa del copolímero de múltiples bloques y la capa laminar contigua, se puede emplear el copolímero de múltiples bloques también en combinación con otros polímeros de la capa contigua.

Cuando el agente de separación se emplea como una capa cerrada sobre la cara posterior abierta de un material de soporte provisto de una masa adhesiva por una cara, se aplica sobre el material de soporte una capa de masa adhesiva, en particular una capa de masa adhesiva por contacto. En cuanto a la capa de masa adhesiva colocada sobre la capa de soporte, se trata de preferencia de una capa de masa adhesiva de acrilato o silicona. El material de soporte está recubierto para la aplicación de la cinta adhesiva por una cara con el adhesivo por contacto preferido como solución o dispersión o con el 100 % (por ejemplo en fusión) o mediante coextrusión con la lámina. Alternativamente es posible un recubrimiento mediante la transferencia de una capa de masa adhesiva mediante forrado, pero a diferencia de las láminas de polietileno convencionales, esto no es necesario en absoluto. La(s) capa(s) puede(n) reticularse mediante calor o rayos ricos en energía y en caso necesario se recubre con una lámina de separación o un papel de separación.

Para la optimización de las propiedades pueden mezclarse de preferencia las masas autoadhesivas con uno o varios aditivos para dar pegajosidad (resinas), plastificantes, substancias de carga, pigmentos, absorbentes de UV, agentes protectores de la luz, agentes protectores del envejecimiento, agentes reticulantes, promotores de la reticulación, o elastómeros.

Es ventajoso un tratamiento previo físico, de las caras de la lámina del soporte que hay que recubrir con la masa adhesiva por contacto, para mejorar el agarre mediante un tratamiento con llama, con plasma, o un tratamiento corona.

En caso necesario puede aplicarse antes de la aplicación de la capa adhesiva por contacto, una capa de imprimación, en particular exenta de disolvente, como por ejemplo mediante coextrusión, de manera que entre la capa laminar de soporte y la capa adhesiva por contacto se encuentre una capa de imprimación.

La cantidad de capa de adhesivo es de preferencia de 10 a 120 g/m<sup>2</sup>, de preferencia de 25 a 100 g/m<sup>2</sup> (esta cantidad es corriente después de una eventual necesaria eliminación de agua o disolvente; los valores numéricos corresponden también aproximadamente al grueso en µm).

5 El adhesivo por contacto para emplear por aplicación sobre una cara del material de soporte, es con particular preferencia, una masa adhesiva por contacto de poliacrilato, la cual comprende un polímero, la cual con referencia al polímero contiene

- del 79 al 100% en peso de éster del ácido acrílico y/o de éster del ácido metacrílico y/o sus ácidos libres, de fórmula CH<sub>2</sub>=C(R<sup>3</sup>)(COOR<sup>4</sup>), en donde R<sup>3</sup> representa H ó CH<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representa una cadena alquídica de 1 a 30 átomos de carbono, y

10 • del 0 al 30% en peso de monómeros no saturados olefinicos con grupos funcionales,

en donde los datos en peso están referidos al polímero.

La invención comprende también las cintas adhesivas descritas según la invención, las cuales tienen en una inmediata o mediata proximidad a la capa de soporte, por lo menos una capa funcional. Ejemplos de capas funcionales son las capas de barniz colorante, o imprimación.

15 La expresión general "cinta adhesiva" comprende en el sentido de esta invención todas las estructuras planas como láminas o trozos de lámina estirada en dos dimensiones, cintas estiradas en el sentido de la longitud y cintas estiradas hasta un ancho limitado, trozos de cinta, etiquetas, troquelados y similares.

### **Métodos de ensayo**

20 Las mediciones se efectúan, cuando no se indica otra cosa, en un clima de ensayo de 23± 1 °C y 50 ± 5% de humedad atmosférica relativa.

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

El punto de fusión de los cristales (T<sub>cr</sub>) se determina mediante la DSC según la norma MTM 15902 (método Basell) ó respectivamente la norma ISO 3146.

25 Las fuerzas instantáneas de agarre se determinan con un ángulo de salida de 180° de conformidad con la norma AFERA 4001 (si es posible), en una tira de ensayo de 20 mm de ancho. A este respecto se emplean placas de PVC según la norma AFERA, como substrato de ensayo, sobre el cual se aplica una tira de la cinta adhesiva que se ensaya. Una segunda tira se aplica sobre la cara posterior de la primera tira y se ensaya su fuerza adhesiva sobre la cara posterior del primero según la norma AFERA 4001.

30 La fuerza de separación se determina en la zona de pegado de dos tiras de ensayo de 20 mm de ancho cada una. Dos tiras de 300 mm de longitud de una cinta adhesiva provista de adhesividad por contacto por una cara, se pegan entre sí de forma que una de las cintas adhesivas se une cubriendo exactamente la otra sobre la parte posterior de la segunda cinta adhesiva. La cara de la masa adhesiva abierta de la segunda cinta adhesiva se recubre con una tira igualmente de 20 mm de ancho y 30 µm de grueso de PVC. La muestra se almacena antes de la medición durante 7 días a 40 °C con un peso de carga de la zona pegada de 2 N/cm<sup>2</sup>. Después del almacenamiento las tiras de ensayo se cortan a una longitud de 220 mm y se almacenan durante dos horas en un clima de ensayo. Para la medición, la tira de ensayo superior de la zona pegada se sujeta a la mordaza de una máquina de ensayo de tracción, como se emplea en la norma AFERA 4001. La tira de ensayo inferior así como la cinta de PVC se sujetan a la mordaza inferior. La distancia entre mordazas es de 50 mm.

40 La medición tiene lugar con una velocidad de 300 mm/minuto, con lo cual las mordazas se mueven alejándose una de otra. La fuerza necesaria determinada como valor medio sobre una distancia de 100 mm para la separación de la zona pegada, corresponde a la fuerza de separación.

45 El grueso se determina según la norma DIN 53370, en donde el pulsador es plano (no abovedado). En láminas estructuradas el grueso se determina sin embargo antes de la estampación. Esto es también posible a posteriori mediante el peso de la superficie (determinado según la norma DIN 53352) y el cálculo con la densidad. La profundidad de estampación es la diferencia entre los gruesos con y sin estampación.

Los siguientes ejemplos deben aclarar la invención, sin limitar su alcance.

**Ejemplo 1**1) Síntesis de los catalizadores para la obtención del copolímero de multibloques de etileno:

El [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metan))hafnio dimetil (catalizador 1) se obtuvo de acuerdo con las patentes WO 03/040195 A1 y WO 04/024740 A1.

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

## a) Síntesis del (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino

10 Se disuelve la 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmoles) en metanol (90 ml). A esta solución se añade di-t-butilsalcaldehído (10,00 g, 42,67 mmoles), la solución se agita durante tres horas y a continuación se enfría durante 12 horas a

-25 °C. La sustancia sólida de color amarillo formada se separa por filtración, se lava con metanol frío (2x15 mL) y a continuación se seca. El rendimiento fue de 11,20 g.

## b) Síntesis del bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zirconio dibencilo

15 Una solución de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino (7,63 g, 23,2 mmoles) en tolueno (200 ml) se añadió lentamente a Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (5,28 g, 11,6 mmoles) en tolueno (600 ml). Después de una hora a 25 °C se añadió tolueno (680 ml) y se obtuvo una solución con una concentración de 0,00783 M.

20 Como co-catalizador se empleó una mezcla de sales de metil-di(alquilo de 14 a 18 átomos de carbono)-amonio del tetrakis(pentafluorfenil)borato. Estas sales se obtuvieron por reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, Akzo-Nobel), HCl y Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], como se describe esencialmente en la patente US 5,919,983 A1, ejemplo 2.

2) Síntesis del copolímero de multibloques de etileno

Se preparó un copolímero de multibloques de etileno mediante el método de "polimerización por desplazamiento de las cadenas", de la siguiente manera:

25 Se efectuó una polimerización continua en solución en un autoclave con agitador incorporado. Una mezcla de hidrocarburos isoparafínicos (IsoparTME 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 (4 litros) atemperado. La entrada del disolvente al reactor y su presión interior eran 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 zinc dietilo (0,25 kg/hora), cada vez en IsoparTME. El rendimiento del IsoparTME fue en total de 11,3 kg/hora. Los reactivos y los catalizadores fueron introducidos próximos al fondo del reactor. La polimerización tuvo lugar con el reactor completamente lleno y una presión de 3,45 MPa a 120 °C agitando energicamente. El producto de la polimerización se recogió mediante salidas en la proximidad de la tapa del reactor. La reacción se interrumpió mediante la adición de una pequeña cantidad de agua así como estabilizadores. La mezcla de reacción se calentó después de terminar la polimerización, y los componentes volátiles se eliminaron. El producto tuvo una densidad de 0,883 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 121 °C y una masa molar de Mw = 118500 g/mol y Mn = 53100 g/mol (Mw/Mn = 2,2).

3) Obtención de la banda laminar

40 Se preparó una lámina mediante la extrusión de una lámina plana de 1450 mm de ancho. Se componía de una capa base de 50  $\mu$ m de grueso y una capa externa de 10  $\mu$ m de grueso. La capa base se componía de 91,3% (p/p) del copolímero de bloques de polipropileno Novolen 2309 L (BASF, índice de fusión 6 g/10 minutos a 230 °C y 2,16 kg, contenido de etileno aproximadamente un 6,5% (p/p)), 8,4% (p/p) de dióxido de titanio, y 0,3% (p/p) del estabilizador HALS Tinuvin 770. La capa externa estaba compuesta de un 100 % de copolímero de multibloques de etileno Infuse (The Dow Chemical Company, d = 0,877 g/cm<sup>3</sup>).

4) obtención del poliacrilato

45 Un reactor de vidrio de 2 litros para polimerizaciones radicales convencionales, se cargó con 40 g de ácido acrílico, 360 g de acrilato de 2-etilhexilo y 133 g de acetona / isopropanol (96: 4). Después de 45 minutos de introducción de gas nitrógeno con agitación, el reactor se calentó a 58 °C y se añadieron al mismo 0,2 g de azoisobutirónitrilo (AIBN,

Vazo 64TM, de la firma DuPont). A continuación se calentó el baño externo de calefacción a 75 °C y la reacción se efectuó de forma constante a esta temperatura externa. Después de 1 hora de duración de la reacción se añadieron de nuevo 0,2 g de AIBN. Después de 4 y 8 horas se diluyó cada vez con 100 g de acetona / isopropanol (96: 4). Para la reducción de los iniciadores residuales se añadieron después de 8 y después de 10 horas cada vez 0,6 g de bis-(4-terc-butilciclohexanil)-peroxi-dicarbonato (Perkadox 16TM, de la firma Akzo Nobel). La reacción se interrumpió después de 24 horas de reacción y se enfrió a temperatura ambiente.

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

El papel de soporte se sometió a un tratamiento corona antes del recubrimiento por una cara sobre la cara de la lámina, cuya superficie se componía de una capa base de polímero. La aplicación de la masa adhesiva tuvo lugar sobre la cara tratada previamente del material de soporte mediante forrado del papel de separación recubierto. A continuación el papel de separación fue de nuevo cubierto y la cinta adhesiva se enrolló sobre una barra.

### Ejemplo 2

Se preparó una lámina mediante extrusión de una lámina plana de 1450 mm de ancho. Dicha lámina estaba compuesta de una capa base de 50 µm de grueso y una capa externa de 10 µm de grueso. La capa base se componía de 91,3% (p/p) de copolímero de bloques de polipropileno Novolen 2309 L (BASF, índice de fusión 6 g/10 minutos a 230 °C y 2,16 kg de un contenido en etileno de aproximadamente 6,5% (p/p)), 8,4% (p/p) de dióxido de titanio y 0,3% (p/p) del estabilizador HALS Tinuvin 770. La capa externa se componía de 100 % de copolímero de multibloques de etileno Infuse D 9107 (The Dow Chemical Company, d = 0,866 g/cm<sup>3</sup>).

El resto del procedimiento fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

### Ejemplo 3

Se preparó una lámina mediante extrusión de una lámina plana en 1450 mm de ancho. Dicha lámina estaba compuesta de una capa base de 50 µm de grueso y una capa externa de 10 µm de grueso. La capa base se componía de 91,3% (p/p) de copolímero de bloques de polipropileno Novolen 2309 L (BASF, índice de fusión 6 g/10 minutos a 230 °C y 2,16 kg de un contenido en etileno de aproximadamente 6,5% (p/p)), 8,4% (p/p) de dióxido de titanio y 0,3% (p/p) del estabilizador HALS Tinuvin 770. La capa externa se componía de 85 % de copolímero de multibloques de etileno Infuse D 9107 (The Dow Chemical Company, d = 0,866 g/cm<sup>3</sup>) y 15% de polietileno LD251 (ExxonMobil, d = 0,9155).

El resto del procedimiento fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 1

Se preparó una lámina mediante extrusión de una lámina plana de 1450 mm de ancho. Dicha lámina estaba compuesta de una capa base de 50 µm de grueso y una capa externa de 10 µm de grueso. La capa base se componía de 91,3% (p/p) de copolímero de bloques de polipropileno Novolen 2309 L (BASF, índice de fusión 6 g/10 minutos a 230 °C y 2,16 kg de un contenido en etileno de aproximadamente 6,5% (p/p)), 8,4% (p/p) de dióxido de titanio y 0,3% (p/p) del estabilizador HALS Tinuvin 770. La capa externa se componía del 100 % de polietileno LD 252 (ExxonMobil Chemical, PE-LD, d = 0,923 g/cm<sup>3</sup>).

El resto del procedimiento fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 2

Se preparó una lámina mediante extrusión de una lámina plana de 1450 mm de ancho. Dicha lámina estaba compuesta de una capa base de 50 µm de grueso y una capa externa de 10 µm de grueso. La capa base se componía de 91,3% (p/p) de copolímero de bloques de polipropileno Novolen 2309 L (BASF, índice de fusión 6 g/10 minutos a 230 °C y 2,16 kg de un contenido en etileno de aproximadamente 6,5% (p/p)), 8,4% (p/p) de dióxido de titanio y 0,3% (p/p) del estabilizador HALS Tinuvin 770. La capa externa se componía del 100 % de polietileno LL 1030XV (ExxonMobil Chemical, PE-LLD, d = 0,916 g/cm<sup>3</sup>).

El resto del procedimiento fue idéntico al procedimiento del ejemplo 1.

Comparación de las propiedades

|                       | fuerza adhesiva inmediata [N/cm] | fuerza de separación [N/cm] |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Ejemplo 1             | 5,5                              | 1,8                         |
| Ejemplo 2             | 5,4                              | 2,1                         |
| 5 Ejemplo 3           | 5,4                              | 1,3                         |
| Ejemplo comparativo 1 | 5,4                              | 2,7                         |
| Ejemplo comparativo 2 | 6,1                              | 3,4                         |

10 Una comparación de las fuerzas de separación de los ejemplos 1 y 2 con sus ejemplos comparativos, deja claro que las fuerzas adhesivas de la masa adhesiva de acrilato sobre las láminas con copolímero de multibloques de etileno son muy inferiores a las otras capas externas. Mientras que las fuerzas de adhesión inmediata de los ejemplos, a menudo son todavía del orden de tamaño de los ejemplos comparativos, las fuerzas de separación después de un prolongado almacenamiento a temperatura elevada empleando una capa externa de copolímero de multibloques, no alcanza en ningún caso el nivel de los ejemplos comparativos. Estas diferencias entre la fuerza de adhesión inmediata y la fuerza de separación están fundamentadas en un cambio de la fuerza de unión de la masa adhesiva

15 de acrilato sobre diferentes sustratos en el almacenamiento de la unión adhesiva. Mientras que en el almacenamiento la mayor parte de las veces tiene lugar un aumento de la fuerza de unión, esto no es válido o es válido solamente en una pequeña medida para la zona pegada sobre el copolímero de multibloques de etileno. Con ello, este sustrato es particularmente adecuado para lograr una pequeña fuerza de desenrollado aún después de un almacenamiento.

20

\*\*\*\*\*



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de separación, en particular para una masa adhesiva con un copolímero de multibloques de etileno, en donde el copolímero de multibloques de 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 10 y 20 moles %, y en donde la proporción en bloques de segmentos duros de copolímero de multibloques de etileno es como máximo del 45% (p/p).
- 10 2. Agente de separación según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, los bloques de segmentos blandos tienen un punto de fusión de los cristales de por lo menos 110 °C.
- 15 3. Agente de separación según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque**, el copolímero de multibloques de etileno se obtiene mediante el procedimiento de "polimerización por desplazamiento de las cadenas".
- 20 4. Agente de separación según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, el comonómero es una olefina de 3 a 10 átomos de carbono, de preferencia una olefina de 8 átomos de carbono.
- 25 5. Agente de separación según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque**, la proporción de bloques de segmentos duros en el copolímero de multibloques de etileno es como máximo del 35% (p/ p).
- 30 6. Empleo de un agente de separación según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en forma de una capa cerrada, en particular una lámina.
- 35 7. Empleo de un agente de separación según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, en particular como una capa cerrada sobre la cara posterior abierta de un material de soporte provisto de una masa adhesiva.por una cara.
- 40 8. Empleo de un agente de separación según la reivindicación 7, **caracterizado porque**, la capa tiene un grueso máximo de 20 µm, de preferencia como máximo 10 µm.
- 45 9. Empleo de un agente de separación según por lo menos una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque**, la capa consta por lo menos de un 70% en peso del agente de separación.
- 50 10. Empleo de un agente de separación según la reivindicación 7, **caracterizado porque**, la capa de masa adhesiva aplicada por lo menos sobre una cara del material de soporte, se trata de una masa adhesiva por contacto, escogido entre el grupo de los adhesivos de acrilato.

\*\*\*\*\*