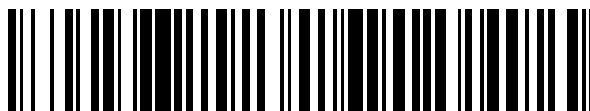


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 291**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/08** (2006.01)

**B41N 6/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2010 E 10155470 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2226372**

54 Título: **Masas autoadhesivas para pegar placas de impresión**

30 Prioridad:

**06.03.2009 DE 102009011482**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.07.2014**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
KST. 9500 - BF. 645 QUICKBORNSTRASSE 24  
20253 HAMBURG, DE**

72 Inventor/es:

**ELLRINGMANN, KAI, DR. y  
KUPSKY, MARCO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 478 291 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

Masas autoadhesivas para pegar placas de impresión

5 La presente invención se refiere a una masa autoadhesiva reticulada a base de un polímero que puede obtenerse por copolimerización de ésteres de ácido acrílico lineales y ramificados, así como de ácido acrílico, y al uso de una masa autoadhesiva de este tipo para pegar placas de impresión flexibles.

10 En la industria de impresión se conocen diversos procesos para transferir motivos mediante patrones de imprimir a papel, por ejemplo. Una de las posibilidades es la llamada flexografía.

15 En el proceso de flexografía se pegan placas de impresión flexibles (también llamadas clichés) sobre cilindros o manguitos impresores. Estos clichés están formados, por ejemplo, por una lámina de polietilentereftalato (PET) sobre la cual se aplica una capa de un fotopolímero que adquiere el correspondiente relieve de impresión mediante la exposición a la luz. Luego el cliché se pega sobre el cilindro o manguito impresor por medio de la lámina de PET.

20 Para el pegado suelen usarse cintas autoadhesivas de doble cara que deben satisfacer grandes requisitos. Para el proceso de pegado la cinta autoadhesiva debe tener una determinada dureza, pero también cierta elasticidad. Estas características deben ajustarse con gran exactitud para que el diseño impreso resulte según las expectativas. La masa autoadhesiva también está sujeta a elevadas exigencias, pues la adherencia debe ser suficiente para que la placa de impresión no se desprenda de la cinta autoadhesiva de doble cara o ésta no se desprenda del cilindro o del manguito. Esto también es válido para temperaturas altas, de 40 hasta 60°C, y velocidades de impresión elevadas. Además de esta propiedad la masa autoadhesiva debe ser de adherencia reversible, para poder despegar las placas tras los procesos de impresión (el pegado de la cinta autoadhesiva, tanto al cilindro o manguito impresor como al cliché, debe poder deshacerse sin dejar residuos, a fin de garantizar la reutilización de ambos componentes). Esta posibilidad de despegar la unión debería mantenerse durante un tiempo prolongado (hasta 6 meses). Asimismo es deseable que la cinta autoadhesiva y, sobre todo, la placa de impresión se puedan retirar sin que ésta se dañe, es decir, sin necesidad de ejercer una gran fuerza, pues en general las placas de impresión se utilizan varias veces. Además no debe quedar ningún residuo sobre la placa de impresión y tampoco sobre el cilindro o el manguito. En resumen, las cintas autoadhesivas de doble cara adecuadas para este uso están sujetas a muy grandes exigencias.

35 Como masas autoadhesivas entran en consideración, por ejemplo, aquellas que están basadas en caucho natural, tal como está documentado en la patente EP 760 389 A. Sin embargo para dicha aplicación también se usan cintas autoadhesivas con masas autoadhesivas acrílicas. Así, por ejemplo, la patente WO 03/057497 A describe para dicha aplicación una masa autoadhesiva acrílica basada en un copolímero en bloque. La patente WO 2004/067661 A revela una cinta autoadhesiva con una masa autoadhesiva basada en al menos un 49,5% en peso de un monómero acrílico blando ( $T_G < -30^\circ\text{C}$ ), como mínimo un 10% en peso de al menos un éster monomérico duro, cíclico o lineal de ácido (met)acrílico ( $T_G \geq 30^\circ\text{C}$ ), así como al menos un 0,5% en peso de monómeros duros funcionalizados de ácido (met)acrílico o sus ésteres ( $T_G \geq 30^\circ\text{C}$ ), la cual se elabora en un proceso de dos etapas. Se indica que el último de dichos componentes, que entre otros compuestos incluye ácido acrílico, puede estar presente en proporciones de hasta un 10% en peso. Sin embargo, cuando se elige ácido acrílico como tal componente, no se explica cómo éste se podría copolimerizar en proporciones relativamente elevadas, manteniendo las características autoadhesivas requeridas, o qué grado de influencia tendrían unas proporciones altas de ácido acrílico en dichas propiedades. En consecuencia todos los ejemplos aportados muestran un contenido de solo un 2% en peso de ácido acrílico en la masa autoadhesiva, teniendo en cuenta la influencia esperada de los monómeros duros en las características de aplicación exigidas (véase más adelante). No se aborda la resistencia a los disolventes de las masas resultantes.

45 La patente EP 2 116 584 A1 también revela masas autoadhesivas acrílicas que contienen ácido acrílico como comonomero, para el pegado de placas de impresión. No se revela ninguna masa autoadhesiva reticulada cuyo componente polimérico de base lleve como mínimo un 8% en peso de ácido acrílico.

50 Las masas autoadhesivas conocidas del estado técnico presentan sin embargo un problema. Aunque proporcionan una unión excelente del cliché de impresión sobre los cilindros y manguitos impresores y después son fáciles de despegar, en contacto con los disolventes que pueden penetrar en la junta se produce un fallo de la unión, lo cual sucede especialmente al limpiar el cliché para eliminar la tinta de imprimir. La causa suele ser que para limpiar y disolver las tintas del cliché se utilizan grandes cantidades del mismo disolvente de las tintas. Así es inevitable que los bordes de la unión del cliché a la cinta autoadhesiva se retraigan hacia dentro provocando el despegado del cliché, pues las masas autoadhesivas de la cinta pierden la adherencia necesaria. Los faldones resultantes impiden más procesos de impresión porque ensucian la tinta e incluso pueden ocasionar problemas mecánicos en el equipo de impresión y por tanto averías del sistema. Entonces, en la práctica, los clichés de impresión montados con masas adhesivas según el estado técnico deben protegerse del disolvente sellando sus bordes con cintas autoadhesivas de una sola cara o con adhesivos termofusibles o líquidos.

65 Este otro proceso de sellado significa un claro gasto adicional y entraña el riesgo de dañar los caros clichés de impresión, sobre todo en el desmontaje, cuando se usan adhesivos termofusibles o líquidos.

En las patentes WO 2010/028976, US 623 011 A, JP 2004 268447 A y JP 2005 232330 se revelan otras masas autoadhesivas basadas en acrilatos, usando ácido acrílico como comonomero, pero en ellas tampoco se describe ninguna masa autoadhesiva cuyo contenido de ácido acrílico sea del 8% en peso o superior. Ninguno de estos documentos contribuye a conocer por qué puede alcanzarse una mayor resistencia a los disolventes con masas autoadhesivas reticuladas. En ellos no se menciona su uso para pegar placas de impresión.

Por lo tanto parece necesario desarrollar una masa autoadhesiva que no presente los citados inconvenientes del estado técnico y que baste para la aplicación descrita sin necesidad de un sellado adicional de los bordes del cliché.

La presente invención tiene por objeto proporcionar una masa autoadhesiva que garantice una adherencia buena y segura, en concreto sobre PET (polietilentereftalato), incluso bajo el efecto de los disolventes, pero que también se pueda deshacer después de largo tiempo. La masa autoadhesiva deber servir preferentemente para pegar clichés de impresión de manera que por efecto de los disolventes no haya ninguna o muy poca tendencia al levantamiento de los bordes.

Este objetivo se pudo resolver sorprendentemente mediante una masa autoadhesiva con un contenido mínimo de ácido acrílico del 8% en peso, así como con una determinada relación entre los acrilatos copolimerizados de tipo lineal y de tipo acíclico ramificado.

Las masas autoadhesivas (en inglés PSA: “adhesivos sensibles a la presión”) son en particular aquellas masas poliméricas que – dado el caso mediante aditivación adecuada con otros componentes, como por ejemplo resinas adherentes – tienen una pegajosidad duradera y son permanentemente adherentes a la temperatura de aplicación (a la temperatura ambiente, si no se define de otro modo) y se pegan por contacto a un gran número de superficies, sobre todo de manera instantánea (tienen el llamado “tack” [pegajosidad o adherencia al tacto]). A la temperatura de aplicación ya tienen capacidad de humectar suficientemente un sustrato para la unión, sin necesidad de activación con disolvente o calor, pero normalmente mediante un presión menor o mayor, para que entre la masa y el sustrato haya una interacción suficiente para el pegado. En este caso los parámetros que tienen una influencia esencial son, entre otros, la presión y el tiempo de contacto. Las características especiales de las masas autoadhesivas se deben entre otras cosas a sus propiedades viscoelásticas.

Las masas autoadhesivas se pueden preparar en principio basándose en polímeros de distinta naturaleza química. Las características autoadhesivas se regulan, entre otras posibilidades, mediante el tipo y las proporciones de los monómeros empleados en la polimerización de los polímeros en los que se basa la masa autoadhesiva, mediante su masa molar media y distribución de masas molares, así como mediante el tipo y cantidad de los aditivos agregados a la masa autoadhesiva, como por ejemplo resinas adherentes, plastificantes y similares.

Para lograr las propiedades viscoelásticas, los monómeros en que se basan los polímeros de la masa autoadhesiva y los otros componentes que pueda llevar dicha masa se eligen especialmente de modo que la masa autoadhesiva tenga una temperatura de transición vítrea  $T_G$  inferior a la temperatura de aplicación (por tanto normalmente inferior a la temperatura ambiente) [la temperatura de transición vítrea suele determinarse en condiciones casi estacionarias, ventajosamente mediante calorimetría diferencial dinámica, CDD (en inglés Differential Scanning Calometry, DSC); según la norma DIN 53765]. De no indicarse lo contrario, en este documento las temperaturas de transición vítrea se refieren a la medición según la norma DIN 53765.

Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_G$  las masas autoadhesivas tienen un comportamiento frágil y elástico (vítrea-amorfo o parcialmente cristalino), sin carácter adherente. A medida que la temperatura aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_G$  las masas se reblandecen más o menos según la composición y en un margen de temperatura determinado alcanzan valores de viscosidad conforme a las características adherentes, antes de que a temperaturas más altas se vuelvan demasiado fluidas para mantener su adhesividad (si no es que se descomponen antes).

Otro criterio para la idoneidad como masa autoadhesiva es la cohesión. La masa polimérica debe tener suficiente cohesión para proporcionar la adherencia y no escurrirse de la junta. Con medidas apropiadas para aumentar la cohesión, como por ejemplo reacciones de reticulación (formación de enlaces puente entre las macromoléculas), se puede ajustar, ampliar y/o desplazar el margen de temperatura en que una masa polimérica presenta propiedades adherentes. De este modo el campo de aplicación de las masas autoadhesivas se puede optimizar mediante un ajuste entre la fluidez y la cohesión de la masa.

El ácido acrílico es un comonomero “duro”; cuanto mayor sea el contenido de ácido acrílico en la masa, mayor será la temperatura de transición vítrea esperada del copolímero. Esto tiene una gran influencia en la idoneidad del copolímero como polímero base de las masas autoadhesivas y sobre todo en su comportamiento durante el montaje de las mismas. Según la presente invención dicho comportamiento se entiende, sobre todo, como la adhesión inmediata al pegar una cinta adhesiva con su correspondiente capa adherente sobre un sustrato; a tal fin una breve presión con una ligera fuerza debe producir una adhesión buena y segura. Con la copolimerización de cantidades muy elevadas de ácido acrílico el copolímero alcanza con facilidad un intervalo de temperaturas de transición vítrea

tan altas, que casi llegan a la temperatura de aplicación (o sea la temperatura ambiente) o incluso la superan, y por tanto ya no puede utilizarse como polímero base para masas autoadhesivas.

5 Se intenta compensar este efecto empleando monómeros blandos como comonómeros adicionales, es decir, monómeros cuya temperatura de transición vítrea es baja, a fin de rebajar la temperatura de transición vítrea del copolímero.

Para el cálculo de las temperaturas de transición vítrea de comonómeros puede aplicarse la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) descrita en el estado técnico:

10

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

15

En la ecuación (G1) n representa el número correlativo de los monómeros empleados,  $w_n$  la proporción másica del correspondiente monómero n (% en peso) y  $T_{G,n}$  la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero de cada monómero n en K. Indica que la temperatura de transición vítrea varía directamente con la proporción másica de los correspondientes comonómeros. Según ello el especialista esperaría que la temperatura de transición vítrea descendiera al máximo copolimerizando simplemente con el ácido acrílico aquellas clases de monómeros cuyos correspondientes homopolímeros presentan la menor temperatura de transición vítrea y obteniendo por tanto el copolímero de mejor comportamiento durante el montaje. Según la presente invención, un buen comportamiento durante el montaje significa una buena adhesión inmediata al montar el cliché sobre la cinta adhesiva (mientras que la otra superficie de la cinta adhesiva de doble cara se pega sobre un cilindro o manguito impresor, es decir sobre una superficie curva); por tanto un breve apriete con poca fuerza debe producir una buena adhesión del cliché a la cinta adhesiva.

20

25

Sorprendentemente se encontró que el efecto predicho no describe la realidad de manera satisfactoria. Se pudo comprobar que un copolímero con una gran cantidad de ácido acrílico presenta el mejor comportamiento durante el montaje, si como comonómeros adicionales lleva al menos un acrilato "blando" lineal y al menos un acrilato "blando" ramificado en proporciones másicas no irrelevantes.

30

Incrementando del contenido de ácido acrílico en sistemas poliméricos que a pesar de ello tienen excelentes características de montaje se ha podido ofrecer un sistema de masas autoadhesivas que proporciona un excelente pegado de los clichés de impresión sobre los cilindros y manguitos impresores, que incluso bajo el efecto de grandes cantidades de disolvente no tiene ninguna o muy poca tendencia al levantamiento de los bordes y sin embargo puede despegarse muy bien, de manera que la capa de masa autoadhesiva (usualmente como revestimiento de una cinta adhesiva empleada para el pegado) se puede retirar del cliché de impresión, incluso tras un tiempo prolongado de unión, sin que en los substratos del pegado queden restos de masa autoadhesiva.

35

Así la reivindicación principal se refiere a una masa autoadhesiva reticulada que comprende como base uno o más componentes poliméricos que pueden obtenerse por copolimerización radicalaria de los siguientes monómeros:

40

- a) ésteres acrílicos lineales de 2 hasta 10 átomos de C en el radical alquilo,
- b) ésteres acrílicos acíclicos ramificados con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  (medida por DSC según la norma DIN 53765) no mayor de  $-20^\circ\text{C}$ ,
- c) 8 hasta 15% en peso de ácido acrílico,
- 45 d) menos del 10% en peso de otros monómeros copolimerizables.

Según la presente invención la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados está comprendida en el intervalo de 1 : 6 hasta 10 : 1 partes en masa.

50

En una forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención la masa autoadhesiva comprende solo un componente polimérico de base y de forma especialmente ventajosa el componente polimérico básico se limita a los componentes a) hasta c), de manera que, aparte de ésteres acrílicos lineales de 2 hasta 14 átomos de C en el radical alquilo, ésteres acrílicos acíclicos ramificados con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  no mayor de  $-20^\circ\text{C}$  y ácido acrílico en las partes en peso citadas, no incluye ningún otro monómero copolimerizable.

55

La masa autoadhesiva de la presente invención se caracteriza por la posibilidad de prescindir de la presencia de otros comonómeros – sobre todo de tipo blando – y componentes que no sean los citados. Así por ejemplo se puede prescindir totalmente de comonómeros con grupos hidrocarbonados cíclicos.

60

Son ésteres acrílicos lineales de 2 hasta 10 átomos de C en el radical alquilo el acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de n-decilo.

Son ésteres acrílicos acíclicos ramificados con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  (medida por DSC según la norma DIN 53765) no mayor de  $-20^\circ\text{C}$  aquellos acrilatos cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea  $T_G$  no superior a  $-20^\circ\text{C}$ . Como tales ésteres acrílicos acíclicos ramificados se usan preferentemente acrilatos de alquilo C4-C12 escogidos preferiblemente del grupo formado por acrilato de 2-etilhexilo (EHA), acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de iso-amilo y/o acrilato de iso-decilo. Según la presente invención ha resultado especialmente ventajoso el uso de acrilato de 2-etilhexilo (EHA), acrilato de 2-propilheptilo y/o acrilato de iso-octilo (más exactamente: el acrilato cuyo componente alcohólico viene de una mezcla de isooctanoles primarios, es decir de aquellos alcoholes que pueden obtenerse a partir de una mezcla de isohepteno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación) como éster acíclico ramificado.

Sobre todo se prefiere una masa autoadhesiva cuyo polímero base consta exactamente de un monómero del tipo a), un monómero del tipo b) y ácido acrílico, prefiriéndose especialmente como monómero del tipo a) acrilato de butilo y como monómero del tipo b) acrilato de 2-etilhexilo.

Con el contenido de ácido acrílico en el componente polimérico básico se puede ajustar de manera excelente su idoneidad para el campo de aplicación deseado. Con el incremento del contenido de ácido acrílico disminuye la calidad del comportamiento durante el montaje a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura ambiente), pero aumenta la calidad referente al levantamiento de los bordes por efecto de los disolventes (definida en lo sucesivo como resistencia a los disolventes y cuantificable mediante el método de ensayo 2: resistencia a los disolventes).

Un contenido de ácido acrílico del 7 al 10% en peso, con preferencia del 9% en peso como mínimo, todavía produce un comportamiento muy bueno durante el montaje a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura ambiente, en este caso  $15^\circ\text{C}$  por ejemplo) y ya confiere una resistencia satisfactoria a los disolventes. Si a igual relación entre ésteres acrílicos lineales (por ejemplo acrilato de butilo) y ésteres acrílicos acíclicos ramificados (por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo) se incrementa el contenido de ácido acrílico hasta al menos un 10%, el comportamiento referente al levantamiento de los bordes puede mejorar aún más, mientras que el comportamiento durante el montaje a bajas temperaturas disminuye, pero a temperaturas alrededor de la temperatura ambiente y superiores aún es excelente. Por ejemplo, con 11% en peso de ácido acrílico aún puede constatarse un comportamiento satisfactorio durante el montaje a bajas temperaturas (por ejemplo  $15^\circ\text{C}$ ) y ya puede observarse una buena resistencia a los disolventes. Si no se valora tanto el comportamiento durante el montaje a bajas temperaturas, otro aumento del contenido de ácido acrílico, por ejemplo hasta 12% en peso (comportamiento todavía suficiente para el montaje a bajas temperaturas) o hasta 13% en peso (sobre todo para el montaje a temperaturas altas) proporciona un excelente resistencia a los disolventes.

Como monómeros adicionales copolimerizables se pueden emplear hasta un 10% en peso, sin especial limitación, todos los monómeros con dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  susceptibles de polimerización radicalaria o mezclas de monómeros conocidos del especialista. Como ejemplos de dichos monómeros cabe mencionar:

acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, metacrilato de 4-cumil-fenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicolmonometilo, metacrilato de metoxipolietilenglicol 350, metacrilato de metoxi-polietilenglicol 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida, también amidas N,N-dialquil-sustituidas, como por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-bencilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres vinílicos como vinilmetiléter, etilviniléter, vinilisobutiléter, ésteres vinílicos como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, N-vinil-lactama, N-vinilpirrolidona, estireno,  $\alpha$ - y  $\beta$ -metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonómeros como metacrilato de 2-poliestireno (con peso molecular MW de 4000 hasta 13000 g/mol), metacrilato de poli(metacrilato de metilo)etilo ((MW de 2000 hasta 8000 g/mol).

Los monómeros citados como ejemplos también se pueden elegir ventajosamente de manera que lleven grupos funcionales promotores de una subsiguiente reticulación radioquímica (por ejemplo mediante radiación electrónica, UV).

Además, variando la relación de éster acrílico lineal a ésteres acrílicos acíclicos ramificados, se ha demostrado que una menor proporción de ambos componentes, tanto de éster acrílico lineal como de ésteres acrílicos ramificados, es inaceptable, porque el comportamiento durante el montaje no es satisfactorio a bajas temperaturas e incluso a temperatura ambiente no da buenos valores.

Según la presente invención, para garantizar un comportamiento suficientemente bueno durante el montaje la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados está incluida en el intervalo de 1 : 5 hasta 9 : 1, con preferencia en el intervalo de 1 : 3 hasta 5 : 1 y sobre todo en el intervalo de 1 : 2 hasta 4 : 1 partes en masa.

Con especial preferencia, la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados se escoge en el intervalo de 1 : 5 hasta 3,5 : 1, sobre todo de 2 : 1 hasta 3 : 1 partes en masa, pues es la que proporciona el mejor comportamiento durante el montaje, incluso a bajas temperaturas (por ejemplo 15°C). Estas masas autoadhesivas se pueden emplear por tanto de manera excelente en intervalos de temperaturas inferiores.

Las anteriores formas de ejecución (proporción de ácido acrílico, relación entre componentes) también son válidas en principio para los demás ésteres acrílicos lineales y ésteres acrílicos ramificados señalados como ventajosos en la presente invención.

En una forma de ejecución ventajosa de la masa autoadhesiva según la presente invención el componente base polimérico constituye al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, sobre todo al menos el 98% en peso de la masa autoadhesiva, o bien la suma de componentes base poliméricos es al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, sobre todo al menos el 98% en peso de la masa autoadhesiva, si hay más de un polímero base. En una forma de ejecución especialmente ventajosa la masa autoadhesiva consta solo del componente base polimérico reticulado o de los componentes base poliméricos reticulados.

Con la reticulación de la masa autoadhesiva se evita el fallo cohesivo durante la aplicación, es decir una rotura dentro de la propia masa autoadhesiva. La reticulación puede tener lugar mediante procedimientos conocidos del especialista.

Por su elevado contenido de ácido acrílico la masa autoadhesiva tiene una gran proporción de grupos polares. Por lo tanto cabría esperar que la masa autoadhesiva se adhiriera con el tiempo, en particular sobre superficies polares como por ejemplo las de polietilentereftalato, gracias a las interacciones entre grupos polares, lo cual suele reforzar la unión al sustrato y como consecuencia dificultaría el despegado. Sin embargo se comprobó sorprendentemente que la masa autoadhesiva se podía despegar del cliché con facilidad y sin dejar residuos, aun tras largos tiempos de unión, de manera que la masa autoadhesiva según la presente invención también satisface perfectamente este requisito.

Asimismo son objeto de la presente invención unas cintas adhesivas de doble cara provistas de dos capas externas de masa autoadhesiva, de las cuales al menos la que sirve para pegar el cliché de impresión está elaborada según la presente invención. Por lo demás la estructura de la cinta adhesiva puede ser como en el estado técnico, por ejemplo la del tipo reproducido en la figura 1 de la patente WO 2004/067661 A (véase también ahí la descripción correspondiente a partir de la página 16, línea 35 y sigtes.). El diseño restante de la cinta adhesiva - tal como es conocido del estado técnico para el caso concreto del pegado de clichés de impresión sobre cilindros o manguitos impresores - también se puede realizar conforme a la presente invención.

A continuación se exponen las ventajas de las masas autoadhesivas de la presente invención mediante estudios experimentales cuya elección no pretende limitar innecesariamente el objeto de la presente invención.

Preparación de probetas

#### Ejemplo 1

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 20,0 g de ácido acrílico, 99,2 g de acrilato de 2-etilhexilo, 280,8 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de

acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

5 Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 10 Ejemplo 2

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 28,0 g de ácido acrílico, 97,2 g de acrilato de 2-etilhexilo, 274,8 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

25 Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 30 Ejemplo 3

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 36,0 g de ácido acrílico, 95,2 g de acrilato de 2-etilhexilo, 268,8 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

45 Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 50 Ejemplo 4

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 44,0 g de ácido acrílico, 93,2 g de acrilato de 2-etilhexilo, 254,8 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

65

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 5 Ejemplo 5

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 92,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 260,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 25 Ejemplo 6

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 52,0 g de ácido acrílico, 90,8 g de acrilato de 2-etilhexilo, 257,2 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### 45 Ejemplo 7

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 352,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.



Ejemplo 8

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 292,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 60,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

Ejemplo 9

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 236,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 116,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

Ejemplo 10

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 172,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 180,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

Ejemplo 11

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 112,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 240,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g

de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### Ejemplo 12

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 72,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 280,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### Ejemplo 13

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 32,0 g de acrilato de 2-etilhexilo, 320,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante bajo reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### Ejemplo 14

Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 48,0 g de ácido acrílico, 352,0 g de acrilato de butilo, 150,0 g de acetona y 150,0 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,16 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron 0,24 g de 2,2'-azo-di(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A las 3 horas se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Al cabo de 5 horas y 30 minutos de tiempo de reacción se añadieron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,60 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo

Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Tras 10 horas de tiempo de reacción se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

- 5 Luego el producto polimerizado se diluyó hasta un 30% de contenido de sólidos con una mezcla 1:1 de acetona y bencina de intervalo de ebullición 60/95 y se mezcló con 1 g de acetilacetato de aluminio(III). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

#### Ejemplo comparativo R1: masa autoadhesiva de caucho sintético

- 10 En una mezcla de tolueno y bencina 50:50 se disolvieron 20 partes en peso de Kraton® D 1118 (copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno, aprox. 76% en peso de dibloque, contenido de poliestireno en bloque: 31% en peso, polímeros Kraton), 40 partes en peso de Kraton® D 1101 (copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno, aprox. 18% en peso de dibloque, contenido de poliestireno en bloque: 31% en peso, polímeros Kraton), 30 partes en peso de Dercolyte® A 115 (resina de alfa-pineno, temperatura de reblandecimiento aprox. 115°C, DRT) y 10 partes en peso de Wingtack® 10 (resina de hidrocarburo líquida, Goodyear), resultando un contenido en sólidos del 40%. Como antioxidantes se añadieron 0,5 partes de Irganox® 1010 (fenol estéricamente impedido, de Ciba Additive) y 0,5 partes de Tinuvin® P (absorbente de UV comercial, de Ciba Additive). Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

- 20 Ejemplo comparativo R2: masa autoadhesiva correspondiente al ejemplo 1 de la patente WO 2004/067661 A

- 25 Un reactor de vidrio de 2 l habitual para polimerizaciones radicalarias se llenó con 8,0 g de ácido acrílico, 272 g de acrilato de 2-etilhexilo, 120 g de acrilato de isobornilo y 266 g de acetona : bencina de intervalo de ebullición 60/95 (1:1). Después de pasar gas nitrógeno durante 45 minutos a través del reactor en agitación se calentó hasta 58°C y se añadieron 0,2 g de azoisobutironitrilo (AIBN, Vazo® 64, de la firma DuPont) disueltos en 10 g de acetona. A continuación se calentó el baño exterior a 75°C y la reacción se mantuvo constante a reflujo (temperatura exterior a 75°C). Tras 1 h de reacción se agregaron de nuevo 0,2 g de AIBN disueltos en 10 g de acetona. Al cabo de 5 horas de tiempo de reacción se añadieron 0,8 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butil-ciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de 6 horas se diluyó con 100 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. Tras 7 horas de tiempo de reacción se agregaron 0,8 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16, de la firma Akzo Nobel) disueltos en 10 g de acetona. Después de 10 horas se diluyó con 150 g de bencina de intervalo de ebullición 60/95. La reacción se paró a las 24 h y se enfrió hasta la temperatura ambiente. Luego el poliacrilato se mezcló con 0,6% en peso de acetilacetato de aluminio(III) (solución acetónica al 3%) y se diluyó hasta un contenido de sólidos del 30% con bencina de intervalo de ebullición 60/95. Las propiedades de la masa autoadhesiva resultante se evaluaron mediante un compuesto autoadhesivo de doble cara.

Preparación del pegado con cinta autoadhesiva de doble cara:

- 40 Primero se extendió la masa autoadhesiva de los ejemplos 1-14, R1 y R2 en solución sobre una lámina de PET de 23 µm de grosor tratada con ácido tricloroacético por ambas caras. Tras un secado de 15 minutos a 120°C quedó un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup> de masa aplicada. La lámina de PET recubierta se tapó por el lado de la masa con una hoja de PET siliconada por ambas caras (como material protector). A continuación, por medio de un soporte de transferencia se laminaron 20 g/m<sup>2</sup> de una masa acrílica comercial sobre la cara no recubierta de la lámina de PET tratada del compuesto y se pegó por encima una espuma de PE-EVA de 500 µm de grosor y 270 kg/m<sup>3</sup> de densidad. Sobre este soporte de espuma se laminó luego una masa autoadhesiva acrílica comercial mediante un soporte de transferencia, dejando un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup> de masa aplicada sobre la cara no recubierta del compuesto anterior (recubrimiento acrílico autoadhesivo al descubierto).

Método de ensayo 1: comportamiento durante el montaje

- 50 Del compuesto autoadhesivo de doble cara objeto de ensayo se recortaron muestras de 250 mm x 160 mm. Estas muestras se pegaron por su cara autoadhesiva acrílica al descubierto sobre un cilindro de acero de 110 mm de diámetro, con los bordes más cortos de las muestras en la dirección longitudinal del cilindro. Luego se quitó el material protector, dejando al descubierto la capa de masa autoadhesiva según la presente invención. Sobre la muestra del compuesto autoadhesivo pegado de esta forma se adhirió una placa de impresión totalmente iluminada de la firma DuPont Cyrel HOS, de 210 mm de longitud x 120 mm de anchura x 2,54 mm de espesor, sobre la masa autoadhesiva de la presente invención, de tal forma que por cada borde sobresalieran 20 mm del compuesto autoadhesivo subyacente (colocación centrada sobre la muestra del compuesto autoadhesivo).

- 60 El cliché se colocó pegando uno de sus bordes más cortos (borde transversal) a una distancia de 20 mm de uno de los bordes más cortos de la muestra del compuesto autoadhesivo, en paralelo a este borde de la muestra. Luego, partiendo de este borde, el cliché se enrolló con un rodillo de plástico (anchura 100 mm, diámetro 30 mm, dureza Shore A 45) en dirección longitudinal del cilindro impresor y perpendicular a él, de manera continua, desde un borde longitudinal del cliché hacia su borde longitudinal opuesto y viceversa. La velocidad de enrollamiento fue de 10 m/min en dirección transversal. El cilindro impresor giró simultáneamente a una velocidad periférica de 0,6 m/min, de tal manera que el rodillo de plástico describió un movimiento en zigzag respecto al cliché de impresión en dirección

hacia el segundo borde transversal del cliché. El proceso terminó una vez apretada toda la superficie del cliché. Se toma como magnitud la fuerza mínima de apriete necesaria para fijar completamente el cliché sobre el compuesto autoadhesivo, sin que se observe un levantamiento de los bordes.

- 5 El ensayo se realizó a tres temperaturas distintas (15°C, 25°C, 35°C) y a una humedad relativa del  $50 \pm 5\%$ .

Esquema de valoración:

Fuerza de apriete necesaria	Valoración
< 50 N	++
50 N hasta < 60 N	+
60 N hasta < 70 N	0/+
70 N hasta < 80 N	0
80 N hasta < 90 N	0/-
90 N hasta < 100 N	-
100 N y más	--

10 **Método de ensayo 2: resistencia a los disolventes**

La muestra de ensayo se montó como en el método 1 (comportamiento durante el montaje), indicando la respectiva fuerza de apriete necesaria para fijar totalmente el cliché sin levantamiento de los bordes. El cilindro impresor se reguló de manera que los dos bordes cortos del cliché adherido quedaran a cierta altura por encima del eje de giro del cilindro (con la parte descubierta del cilindro mirando hacia arriba).

Con una pipeta se aplicó una mezcla de disolventes (1/8 de acetato de etilo / 1/8 de n-propanol / 6/8 de etanol) durante 1 min sobre ambos bordes, de forma que éstos estuvieran continuamente bajo el efecto de los disolventes (condiciones de ensayo: 25°C, humedad relativa  $50 \pm 5\%$ ).

Terminado el tiempo de humectación, el cilindro se puso sobre uno de sus bordes para que pudiera escurrirse el disolvente sobrante.

Se observó si los bordes cortos del cliché se habían levantado del compuesto autoadhesivo. El levantamiento de los bordes se registró 60 minutos después del tiempo de humectación, midiendo en dirección tangencial la longitud L del trozo de placa de impresión despegado (levantado) desde el extremo libre hasta el primer punto todavía adherido (véase fig. 1: 1 = placa de impresión (cliché), 2 = compuesto autoadhesivo, 3 = cilindro impresor, L = longitud del trozo de placa de impresión despegado).

30 Esquema de valoración:

Levantamiento de los bordes tras la acción del disolvente	Valoración
< 5 mm	++
5 hasta < 10 mm	+
10 hasta < 15 mm	0/+
15 hasta < 20 mm	0
20 hasta < 25 mm	0/-
25 hasta < 30 mm	-
30 mm y más	--

Con las muestras de compuesto adhesivo se efectuó una serie de ensayos para ver el comportamiento durante el montaje a distintas temperaturas y determinar la resistencia a los disolventes (levantamiento de bordes por efecto del disolvente) en función del contenido de ácido acrílico (ejemplos 1 hasta 6; véase tabla 1), así como otra serie de ensayos para ver la influencia de la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados sobre dichas propiedades (ejemplos 5 y 7 hasta 14, véase tabla 2). También se analizó el comportamiento durante el montaje a distintas temperaturas y la resistencia a los disolventes de las muestras comparativas (R1 y R2) (véase tabla 3).

40

Tabla 1: influencia del contenido de ácido acrílico (AA) a relación constante entre acrilato de 2-etilhexilo (AEH) y acrilato de butilo (AB) (aprox. 1:3)

Ejemplo	% en peso AA : AEH : AB	Comportamiento en montaje (15°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (25°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (35°C) (método de ensayo 1)	Levantamiento de bordes tras el efecto de los disolventes (método de ensayo 2)
1	5 : 24,8 : 70,2	++	++	++	-
2	7 : 24,3 : 68,7	++	++	++	0
3	9 : 23,8 : 67,2	++	++	++	0 / +
4	11 : 23,3 : 65,7 0 / +		++	++	+
5	12 : 23 : 65	0	++	++	++
6	13 : 22,7 : 64,3	--	-	++	++

Tabla 2: influencia de la relación entre acrilato de 2-etilhexilo (AEH) y acrilato de butilo (AB) a contenido constante de ácido acrílico (AA) (12% en peso)

Ejemplo	% en peso AA : AEH : AB	Comportamiento en montaje (15°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (25°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (35°C) (método de ensayo 1)	Levantamiento de bordes tras el efecto de los disolventes (método de ensayo 2)
7	12 : 88 : 0	--	0	++	++
8	12 : 73 : 15	--	+	++	++
9	12 : 59 : 29	-	++	++	++
10	12 : 43 : 45	-	++	++	++
11	12 : 28 : 60	0	++	++	++
5	12 : 23 : 65	0	++	++	++
12	12 : 18 : 70	-	++	++	++
13	12 : 8 : 80	-	+	++	++
14	12 : 0 : 88	--	0	++	++

Tabla 3: resultado de los ensayos de las muestras comparativas

Ejemplo	Comportamiento en montaje (15°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (25°C) (método de ensayo 1)	Comportamiento en montaje (35°C) (método de ensayo 1)	Levantamiento de bordes tras el efecto de los disolventes (método de ensayo 2)
R1	+	++	++	--
R2	0/+	++	++	--

5 Ha dado un resultado especialmente ventajoso una masa autoadhesiva basada en un polímero formado a partir de 12% en peso de ácido acrílico con acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, en que la relación entre acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de butilo está comprendida en el intervalo de 1 : 2 hasta 1 : 3.

10 Además se ha comprobado que tanto la masa autoadhesiva comparativa R1, a base de caucho sintético, como la masa autoadhesiva comparativa R2, que lleva solo un 2% en peso de ácido acrílico, tienen una resistencia a los disolventes inaceptable.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Masa autoadhesiva reticulada que comprende como base al menos un componente polimérico que puede obtenerse por copolimerización radicalaria de los siguientes monómeros:
- a) ésteres acrílicos lineales de 2 hasta 10 átomos de C en el radical alquilo,
  - b) ésteres acrílicos acíclicos ramificados con una temperatura de transición vítrea  $T_G$  (medida por DSC según la norma DIN 53765) no mayor de  $-20^\circ\text{C}$ ,
  - c) 8 hasta 15% en peso de ácido acrílico,
  - 10 d) menos del 10% en peso de otros monómeros copolimerizables, caracterizado porque la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados está comprendida en el intervalo de 1:6 hasta 10:1 partes en masa.
- 15 2. Masa autoadhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el componente o los componentes poliméricos base constituyen al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso, sobre todo al menos el 98% en peso de la masa autoadhesiva.
- 20 3. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de ácido acrílico está comprendido en el intervalo de 8 hasta 12,5, en particular de 11 hasta 12% en peso respecto a la cantidad total de monómeros empleados en la copolimerización.
- 25 4. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido de ácido acrílico está comprendido en el intervalo de 12,5 hasta 13,5 y en particular es del 13% en peso respecto a la cantidad total de monómeros empleados en la copolimerización.
- 30 5. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados está comprendida en el intervalo de 1:5 hasta 9:1, sobre todo en el intervalo de 1:2 hasta 4:1 partes en masa.
- 35 6. Masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la relación de ésteres acrílicos lineales a ésteres acrílicos ramificados está comprendida en el intervalo de 1,5:1 hasta 3,5:1, sobre todo en el intervalo de 2:1 hasta 3:1 partes en masa.
7. Masas autoadhesivas según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque como éster acrílico lineal se usa acrilato de butilo y como éster acrílico ramificado acrilato de 2-etilhexilo.
- 40 8. Uso de una masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones anteriores para pegar placas de impresión flexibles sobre superficies curvas.
- 45 9. Utilización de una masa autoadhesiva para pegar placas de impresión flexibles sobre superficies curvas, caracterizada porque según el método de ensayo 2 la masa autoadhesiva tiene una resistencia a los disolventes que corresponde a un levantamiento de los bordes inferior a 10 mm, en particular inferior a 5 mm.
10. Utilización de una masa autoadhesiva según la reivindicación 8, caracterizada porque según el método de ensayo 2 la masa autoadhesiva tiene una resistencia a los disolventes que corresponde a un levantamiento de los bordes inferior a 10 mm, en particular inferior a 5 mm.



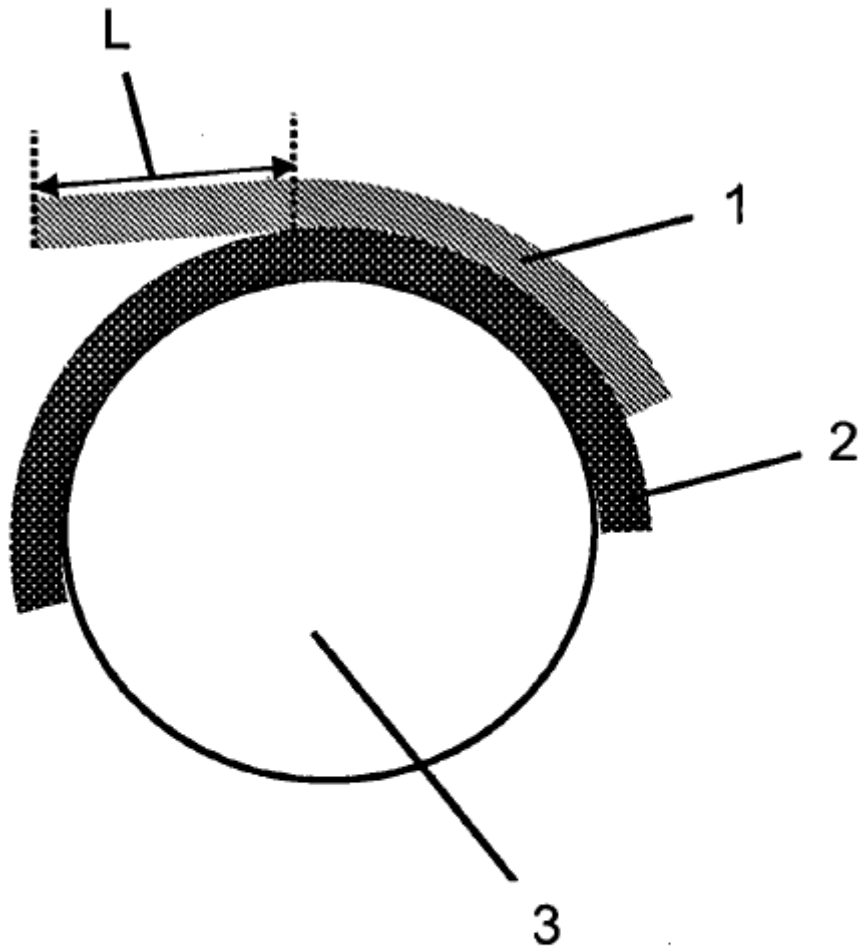


Fig. 1