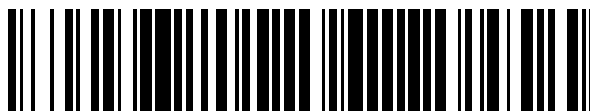


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 567**

51 Int. Cl.:

C08J 9/32 (2006.01)
C09J 7/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
C09J 5/08 (2006.01)
C08K 7/22 (2006.01)
B29C 44/22 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11188670 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2463332**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de masas poliméricas espumables, procedimiento para la fabricación de masas espumadas a partir de las anteriores, masaspoliméricas espumadas y cinta adhesiva provista de ellas**

30 Prioridad:

08.12.2010 DE 102010062669
28.01.2011 US 201113016197

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2014

73 Titular/es:

TESA SE (100.0%)
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg , DE

72 Inventor/es:

KLEINHOFF, KLAUS;
BURMEISTER, AXEL y
CZERWONATIS, FRANZISKA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 567 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

Procedimiento para la fabricación de masas poliméricas espumables, procedimiento para la fabricación de masas espumadas a partir de las anteriores, masas poliméricas espumadas y cinta adhesiva provista de ellas

En la invención se describe un procedimiento para la fabricación de una masa polimérica espumada con microesferas huecas de polímeros expandidos y una masa polimérica espumada de este tipo. La invención se centra en una masa polimérica espumada de este tipo y en un procedimiento para su fabricación, dicha masa es viscoelástica y, con mayor preferencia, es pegajosa de modo permanente. La invención se refiere además a una cinta adhesiva, que contiene dicha masa sobre un soporte y/o en una o dos capas permanentemente pegajosas dispuestas sobre la superficie.

Para la espumación de masas poliméricas ya es sabido entre otros el uso de microesferas poliméricas huecas, los llamados microglobos. Los microglobos presentan un envoltorio polimérico propio y dentro de él un líquido, que, en un paso de tratamiento, por lo general por aportación de calor o por generación de calor, se lleva a la expansión a la fase gaseosa con un reblandecimiento simultáneo tan amplio, que este envoltorio puede ver muy ampliado el volumen ocluido en su interior. Los polímeros espumados con microglobos se conocen y se han descrito desde hace mucho tiempo, también como masas pegajosas permanentes. El término "masa pegajosa permanente" significa lo mismo que "masa autoadhesiva" o "masa adhesiva sensible a la presión". Pertenecen al estado de la técnica los documentos DE 21 05 877 C, EP 1 102 809 A1 y DE 195 31 631 A1.

Los tipos conocidos de polímeros espumados con microglobos, en especial las masas autoadhesivas, además de las cavidades huecas generadas por los microglobos (que a menudo se llaman "cavernas") presentan también cavidades huecas que no están envueltas por una vaina polimérica propia. La presencia de cavernas, que no están rodeadas por una vaina polimérica propia, favorece según los conocimientos de los inventores la generación de espumas de poro abierto.

Pero según los conocimientos de los inventores, tales polímeros espumados serían mejores, si tuvieran cavernas generadas solamente por los microglobos, porque estos consiguen un reparto más homogéneo de los tamaños de los poros abiertos y una mayor cohesión, sin merma de la adhesión. Por otro lado, en unas pocas aplicaciones es deseable una mayor resistencia a la permeabilidad de los gases y de los líquidos, dicha resistencia puede lograrse con los poros cerrados. Además, tales cavernas sin vaina polimérica propia sometidas a presión y/o calor tienden a desmoronarse y/o a unirse entre sí para formar burbujas grandes.

En cambio, los materiales, por ejemplo los que se indican en el documento DE 21 05 877 C que se espuman no con microglobos, sino por cualquier otro método, son susceptibles de derrumbarse de modo irreversible por la presión y la temperatura. Además su fuerza de cohesión es menor.

Las masas poliméricas espumadas con microglobos presentan los mismos inconvenientes, cuando demasiados microglobos se colapsan en el procedimiento. Según EP 1 102 809 A1 los expertos esperan que se produzca tal colapso cuando los microglobos se expanden en un momento demasiado tan temprano que, con posterioridad, tengan que someterse todavía a tensiones considerables, ya sean de cizallamiento, ya sean por la presión de expansión debida al calor. La blandura de la membrana debida a las temperaturas elevadas que por lo generan se registran en el procedimiento y también su delgadez debida al alargamiento derivado de la expansión hacen que la membrana se rasgue fácilmente, con lo cual el gas propelente de los microglobos se liberaría en forma de burbuja gaseosa desestabilizadora dentro de la espuma polimérica. Por ello deberá reprimirse la expansión precoz.

Por el documento DE 195 31 631 A1 se conoce un procedimiento, en el que ciertamente por la disposición posterior del paso de la expansión parece haberse excluido el desgarro de las membranas de los microglobos, pero en el que por incorporación mediante mezclado de los microglobos de tipo granulado y otros aditivos se introduce también aire en la matriz del polímero y de este modo se generan de nuevo y de modo inconveniente las cavernas mencionadas, cuya superficie envolvente no está estabilizada ni impermeabilizada mediante una vaina polimérica.

Por el documento DE 10 2009 015 233 se conoce un procedimiento de fabricación de un sistema de masa espumada, en el que en una primera máquina mezcladora se introducen microglobos expandibles en el sistema de masa y dicho sistema de masa provisto de los microglobos se calienta con sobrepresión y los microglobos se expanden al salir de la primera máquina mezcladora.

El objetivo de la invención es desarrollar una masa polimérica espumada, con preferencia una masa autoadhesiva, exenta de tales cavidades huecas, que no se generen con los microglobos. Es decir, aparte de los microglobos expandibles deberán emplearse para la consecución de la espuma microglobos en cualquier caso no expandibles, por ejemplo esferillas de vidrio huecas, pero reprimiendo cualquier formación de burbujas de gases libres.

Una caverna producida por un microglobo expandible tiene una vaina de tipo membrana de un polímero o de una mezcla de polímeros, que a pesar de toda la dilatabilidad lograda por el calentamiento presenta en las temperaturas

más frías de la aplicación del producto acabado de la invención una elasticidad mayor que la matriz de masa polimérica envolvente.

Este objetivo se alcanza con un procedimiento de fabricación de una masa polimérica espumable empleando microesferas huecas expandibles,

- en el que en un primer tramo de proceso se mezclan y se desgasifican las primeras materias de partida, a las que pertenecen por lo menos una parte predominante del o de los polímeros a emplear, generándose una mezcla previa,
- después se somete esta mezcla previa a una presión tal que la combinación de esta presión con la temperatura de la mezcla previa se sitúe por debajo de la combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear,
- en el que en un segundo tramo de proceso se desgasifican las segundas materias de partida, a las que pertenecen las microesferas huecas a emplear,
- después se añaden las materias de partida tratadas en el segundo tramo de proceso a la mezcla previa preparada en el primer tramo de proceso, con ello se indica la confluencia del primer tramo de proceso y el segundo tramo de proceso,
- a continuación se mezclan las segundas materias de partida con la mezcla previa.

El resultado del proceso definido en la reivindicación 1 y descrito con mayor detalle en las reivindicaciones de 2 a 8 es una masa polimérica todavía no espumada, que casi no contiene gas libre. Su ventaja especial consiste en que a partir de ella puede espumarse una masa polimérica tal, que siempre contenga una cantidad extraordinariamente pequeña de gas libre; en efecto, la porción de cavernas sin vaina polimérica propia que puede conseguirse se sitúa por debajo del 2 % en volumen, en una forma preferida de ejecución del proceso se sitúa incluso por debajo del 0,5 % en volumen.

Los microglobos son cuerpos huecos aprox. esféricos, que tienen una vaina polimérica elástica y termoplástica; por ello se denominan también microesferas poliméricas expandibles o microesferas huecas.

Los microglobos están llenos de líquidos de punto de ebullición bajo o de gas licuado. Como material de la vaina se emplean en especial el poliácridonitrilo, el poli(dicloruro de vinilo) (PVDC), el poli(cloruro de vinilo) (PVC), las poliamidas o los poliácridatos. Como líquido de punto de ebullición bajo son idóneos en especial los hidrocarburos de tipo alcano inferior, por ejemplo el isobutano o el isopentano, que pueden ocluirse dentro de la vaina polimérica en forma de gas licuado a presión.

Por acción sobre los microglobos, en especial por aportación o por generación de calor, por ejemplo por ultrasonidos o por irradiación de microondas, por un lado se reblandece la vaina polimérica externa, pero al mismo tiempo el gas propelente líquido que se halla dentro de la vaina pasa al estado gaseoso. En una combinación determinada de presión y temperatura, que en el contexto de este documento se denomina combinación crítica, los microglobos se dilatan de modo irreversible y se expanden en tres dimensiones. La expansión finaliza cuando se equilibran la presión interior y la exterior. Dado que la vaina polimérica se conserva, de este modo se consigue una espuma de poro cerrado.

En el mercado se dispone de un gran número de tipos de microglobos, por ejemplo la empresa Akzo Nobel suministra los tipos Expancel DU (dry unexpanded, secos sin expandir), que se diferencian en lo esencial por su tamaño (de 6 a 45 µm de diámetro en estado no expandido) y por la temperatura requerida para el inicio de su expansión (de 75 a 220°C).

Se suministran también tipos de microglobos no expandidos en forma de dispersión acuosa, con un contenido de sólidos o de microglobos aprox. del 40 al 45 % en peso, también en forma de concentrados de microglobos fijados sobre polímeros (masterbatches), por ejemplo en acetato de etilvinilo, con una concentración de microglobos aprox. del 65 % en peso. Se suministran también los llamados sistemas de suspensión de microglobos, en los que los microglobos están presentes en forma de dispersión acuosa con un contenido de sólidos del 60 al 80 % en peso. Tanto las dispersiones de microglobos o lechadas de microglobos como los concentrados (masterbatches) y los tipos DU son idóneos para la espumación de masas adhesivas con arreglo al procedimiento de la invención.

Según la invención se eligen con preferencia especial aquellos microglobos, que en estado no expandido, a 25°C, tienen un diámetro de 3 µm a 40 µm, en especial de 5 µm a 20 µm, y/o después de la expansión tienen un diámetro de 10 µm a 200 µm, en especial de 15 µm a 90 µm.

Gracias a su vaina polimérica termoplástica flexible, las espumas fabricadas según la invención poseen una mayor capacidad de puentear grietas que aquellas que se han rellenado con microesferas no poliméricas huecas, no expandibles (por ejemplo microesferas huecas de vidrio o de cerámica). Por ello son más apropiadas para compensar las tolerancias de fabricación, que se registran por ejemplo en las piezas fabricadas por inyección. Además, una espuma de este tipo puede compensar mejor las tensiones térmicas.

De este modo puede influirse todavía más por ejemplo gracias a la elección de la resina termoplástica de la vaina polimérica en las propiedades mecánicas de la espuma. De esta manera es posible por ejemplo fabricar espumas de una mayor fuerza de cohesión que con la matriz polimérica sola, aunque la espuma tenga una densidad menor que la matriz. Además pueden combinarse las propiedades típicas de la espuma, como es la capacidad de adaptación a sustratos rugosos, con una elevada fuerza de cohesión para las espumas de PSA.

A la masa polimérica a espumar se le añaden para la espumación hasta un 30 % en peso de microglobos, en especial entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso, porcentaje referido al peso total de la formulación de la masa polimérica sin microglobos.

Un primer aspecto de la invención se refiere a la desgasificación de las materias de partida para fabricar la masa polimérica espumada mediante el proceso de la invención.

Una masa polimérica expandible de la invención, que contiene microesferas huecas puede contener además microesferas huecas no expandibles. Lo decisivo es solamente que casi todas las cavernas que contienen gas estén cerradas con una membrana impermeable o estanca a largo plazo, sin importar que esta membrana esté formada por una mezcla polimérica elástica y dilatada en sentido termoplástico o esté formada por ejemplo por un vidrio elástico y no termoplástico en el espectro de las temperaturas posibles para la transformación de plásticos.

En el contexto de estas solicitudes con la expresión "casi libre de gas" se indica solo un estado de una mezcla, en el que esta mezcla en el sentido puramente matemático no contenga ni una sola molécula de una sustancia, que esté presente en forma gaseosa en las temperaturas máximas que se registran en el proceso (por lo general entre 90 y 140°C, como máximo 230°C), sino que basta con que la concentración de estas sustancias gaseosas sea tan pequeña que se disuelvan en la mezcla, sin formar cavernas de aire libre.

La propiedad "en lo esencial libre de gas" de la masa polimérica espumada que puede obtenerse según la invención significa que la porción en volumen de los gases libres, es decir, no disueltos en la masa polimérica, en especial el volumen de aire, deberá ser lo menor posible en las condiciones estándar. La porción de gases libres, es decir, no disueltos, en la masa polimérica espumada, en especial en forma de cavernas de poro abierto, debería situarse con preferencia en un valor no superior al 2 % en volumen, en especial no superior al 0,5 % en volumen (porcentaje referido en cada caso a la masa polimérica espumada).

En el contexto del proceso de la invención se realiza la desgasificación con ventaja especial hasta un estado prácticamente sin gases. Las materias primas desgasificadas están presentes después de la desgasificación en forma casi libre de gases en todos los pasos del proceso y con mayor ventaja la masa polimérica espumada que se fabrica está casi libre de gases para todas las condiciones de aplicación consideradas.

Con la realización con por lo menos dos tramos de proceso es posible mezclar en primer lugar las materias primas, que no son muy susceptibles de cizallamiento, y después desgasificarlas en la máquina mezcladora o en otra máquina adicional. En el contexto de este documento se denominan tramos de proceso las vías de proceso. La temperatura para mezclar los componentes se elige con ventaja tan alta, por ejemplo por lo menos 50°C, por lo general entre 90 y 140°C, como máximo 230°C, que por lo menos el componente principal, por lo general un polímero, se reblandezca con una intensidad tal (con ventaja especial que esté presente en estado fundido), que tenga lugar un buen mezclado íntimo de los componentes en la máquina mezcladora. En el segundo tramo del proceso se desgasifican las segundas materias de partida en cualquier momento. Las segundas materias de partida pueden desgasificarse a título individual, en grupos o todas a la vez. Las segundas materias de partida son por lo menos las microesferas huecas expandibles. Las segundas materias primas desgasificadas en el segundo tramo de proceso pueden limitarse a las microesferas huecas, pero pueden abarcar también a otras sustancias, por ejemplo otras sustancias granuladas, sustancias que no deberían añadirse al principio, por ejemplo sistemas de reticulante o partes de los mismos, en especial reticulantes y/o acelerantes y/o resinas. Si las sustancias no pertenecientes a las primeras sustancias de partida, desgasificadas juntas, se desgasifican de modo individual o en grupos con independencia de las segundas materias de partida, es decir, por lo menos de las microesferas huecas, entonces estas materias de partida o grupos podrán añadirse a la mezcla previa incluso por separado de las segundas materias de partida, formando de este modo otros tramos del proceso; la adición a la mezcla previa puede realizarse en cada caso después o con preferencia antes de la adición de los microglobos, de modo que con preferencia se añadan los microglobos junto con los auxiliares de dispersión eventualmente añadidos al mismo tiempo que ellos y/u otras sustancias de partida.

En la confluencia ("aporte") del segundo y eventualmente otros tramos posteriores del proceso con el primer tramo de proceso debería elegirse de nuevo la temperatura de la máquina mezcladora de tal manera que la mezcla de las primeras sustancias de partida sea tan blanda (esté presente por ejemplo en forma de mezcla fundida) que pueda tener lugar un buen mezclado íntimo de las sustancias de partida añadidas.

De modo preferido, tales componentes de la mezcla que están granulados se incluyen dentro de un auxiliar de dispersión antes de añadirlos a la mezcla. Esto se aplica en especial a todos los componentes granulados de la

mezcla, que se añadan a dicha mezcla en este momento, después del cual ya no habrá ninguna desgasificación adicional de dicha mezcla. Pero puede ser también ventajoso incluir los componentes granulados, que tengan que añadirse a la mezcla previa en un momento, después del cual se realiza todavía otra desgasificación de dicha mezcla, con el fin de introducir la mezcla en un auxiliar de dispersión en especial desgasificado.

En el contexto de este documento respecto a las sustancias de partida mezcladas se habla de la "mezcla", por lo tanto este término incluye las sustancias de partida mezcladas previamente, es decir, la mezcla previa antes de la adición de otras sustancias de partida, las sustancias de partida mezcladas después de las segundas sustancias de partida a la mezcla previa y las sustancias de partida adicionales eventuales después de la adición, por lo tanto no circunscribe ningún lugar o momento del procedimiento, a menos que se indique otra cosa o se desprenda claramente del contexto objetivo.

En el contexto de este documento se denominan granulados las acumulaciones de partículas macroscópicas, entendiendo "macroscópico" en su sentido físico, es decir, aquellas partículas que obedecen las leyes de la física clásica. Las partículas macroscópicas se denominan también a continuación "granos" o "granos de granulado". Los granos de granulado pueden ser partículas individuales o bien agregados de dos o más partículas.

El término "en forma de granulado" indica por tanto aquellas materias, que se presentan como acumulaciones de partículas macroscópicas.

Los auxiliares dispersantes son aquellas sustancias, cuya viscosidad es lo suficientemente baja para poderse incluirse o incrustarse en torno a los granos de granulado de modo casi libre de gases. En el contexto de este documento y debido a estos requisitos de viscosidad se emplea el término "líquido" como sinónimo de auxiliar de dispersión, abarcando dentro de esta definición aquellas sustancias que por debajo de la temperatura de activación de las microesferas huecas presentan una fluidez suficiente para poder incluir a estas sustancias de modo casi libre de gases. Pertenecen también a ellas las sustancias sólidas licuadas a una temperatura por debajo de la energía de activación de los microglobos, a una temperatura todavía más baja, por ejemplo a temperatura ambiente. El líquido se elige con ventaja de modo que sea apropiado para embeber las sustancias granuladas de modo prácticamente sin gases incluso a temperaturas más bajas, en especial a temperatura ambiente.

La inclusión o incorporación a un auxiliar dispersante en el momento de la adición a la mezcla impide una nueva corriente de inclusión de aire hacia los intersticios que existen entre los granos de granulado. Con la inclusión (dispersión) de los componentes granulados de la mezcla, en especial de los microglobos, pero también de aditivos como bolas, creta, polvos y similares, a un líquido y en especial de su adición a la masa polimérica en estado incorporado al líquido puede, pues, evitarse que se incluyan también en la masa polimérica gases no deseados, por ejemplo aire o similares.

Los auxiliares de dispersión se eligen en especial de tal manera que en las condiciones del proceso no provoquen la formación fortuita de cavernas de poro abierto dentro de la masa polimérica, en especial que no tiendan a la formación de gases dentro de la masa polimérica y, por tanto, que no provoquen una nueva formación de burbujas de gas. El auxiliar de dispersión se elige, pues, en especial de tal manera que no se convierta en vapor en ninguna combinación de presión y temperatura que se registre después de la confluencia del segundo tramo de proceso en el primer tramo de proceso. Esto puede conseguirse también en especial eligiendo las cantidades de dispersante de tal manera que en todas las condiciones del proceso se halle completamente disuelto y/o dispersado en la masa polimérica y no se convierta en gas. Además los auxiliares de dispersión deberán elegirse de tal manera que no ataquen y menos destruyan la vaina polimérica termoplástica de los microglobos.

De modo ventajoso, el auxiliar de dispersión se desgasifica ya antes de la inclusión o incorporación de los granos de granulado, en especial se emplea el auxiliar de dispersión para la incorporación de las microesferas huecas. Pero se puede proceder también de manera que el auxiliar de dispersión se desgasifique junto con los componentes granulados incorporados o incluidos. En el caso, en el que las microesferas huecas tengan que desgasificarse junto con el auxiliar de dispersión, hay que tener en cuenta que las condiciones de la desgasificación (en especial la presión y la temperatura) deberán elegirse de tal manera que la desgasificación no provoque la expansión de las microesferas huecas.

Los auxiliares ventajosos de dispersión son por ejemplo sustancias que necesitan una temperatura elevada para la ebullición y con preferencia las sustancias orgánicas difícilmente inflamables y/o difícilmente combustibles, por ejemplo resinas líquidas, aceites, plastificantes, por ejemplo ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido cítrico, ácido oleico u otros ácidos alcanóicos de cadena larga, o poliácrilatos de baja viscosidad, aminas terciarias etoxiladas con restos alcanó de más de 11 átomos de carbono y varias unidades de óxido de etileno en su molécula.

Puede utilizarse también como auxiliar de dispersión el agua, cuando aparte de la condición de que la dosis sea suficientemente pequeña no se supere una temperatura de 100°C ya en el momento de salir de la máquina mezcladora.

La desgasificación de por lo menos una parte de los componentes de la mezcla, que están en forma de granulados, en especial de todos los componentes de la mezcla de este tipo, se realiza en un proceso ventajoso con o después de su incorporación al líquido. La desgasificación de la parte restante de tales componentes de la mezcla o de todos los componentes de la mezcla de este tipo puede realizarse por incorporación o inmersión en el líquido, en efecto, expulsando en especial los gases a eliminar (en especial el aire) de los intersticios entre los granos de granulado por acción del líquido que penetra y haciendo que se evaporen de dicho líquido. Como alternativa o además de ello puede preverse la desgasificación de los dispersantes provistos de aditivos en forma de granulado. Tal como se ha indicado antes, en el caso de los microglobos ocluidos hay que prestar atención a que estos no se expandan ya antes, durante la desgasificación.

Como ya es conocido, la desgasificación se consigue en especial en una zona de depresión, cuya presión interna se denomina a continuación p2. En los límites de la viabilidad económica, el vacío total permitiría realizar la desgasificación más rápida y más intensa; pero en la práctica puede ser suficiente un diferencial de presión de 0,8 bares, más económico de realizar y/o técnicamente más fácil de realizar, con respecto a la presión ambiental, tanto más cuanto antes se haya alcanzado una presión p1.

De modo ventajoso, todos los componentes de la mezcla pueden desgasificarse ya antes de su adición a la mezcla. En el supuesto de que la desgasificación de todos los componentes de la mezcla se realice antes de su adición a dicha mezcla y se impide la oclusión de aire durante la adición a la mezcla (o incluso después), se podría prescindir de la desgasificación de la mezcla después de la adición de todos los componentes.

La desgasificación de la mezcla que ya contiene los microglobos implicaría el riesgo de una expansión prematura y de la destrucción de los microglobos. Es, pues, ventajoso que los microglobos y los demás componentes de la mezcla (los últimos ya sea por separado, ya sea como componentes juntos) se desgasifiquen por separado, en lugar de los componentes poliméricos ya provistos de los microglobos.

Cuando la máquina mezcladora es una extrusora, la adición de un componente ya desgasificado podrá realizarse al comienzo de la extrusora sin arrastrar aire nuevo introduciendo este componente con presión en forma de un macarrón en el husillo de alimentación de la extrusora, de modo que se llene por completo precisamente el espacio existente entre dos filetes de husillo contiguos. La adición de un componente ya desgasificado a una posición tan atrasada de la extrusora, en la que ya se han desgasificado antes los componentes introducidos en la extrusora y con preferencia están ya sometidos a una presión superior a 8 bares, se puede realizar sin complicación especial; para ello, la presión, con la que se acarrean los componentes ya desgasificados a una posición posterior de la extrusora, tiene que ser superior a la presión de la extrusora en la posición de alimentación mencionada.

Otro aspecto de la invención se refiere a la represión de las microesferas huecas expandibles en la máquina mezcladora o en las máquinas mezcladoras y, en el supuesto de que esté presente, con preferencia además en la boquilla dispuesta en posición posterior. En el contexto de este documento, la totalidad de las máquinas mezcladoras se denomina también máquina mezcladora. Se reprime la expansión de las microesferas huecas de modo que después del mezclado de las primeras materias de partida se somete esta mezcla previa a una presión tal que la combinación de esta presión con la temperatura de la mezcla previa se sitúe por debajo de la combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear. Tal combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear se denomina a continuación combinación subcrítica de presión y temperatura. Las materias de partida tratadas en el segundo tramo del proceso se añaden a la mezcla previa preparada en el primer tramo del proceso con la combinación subcrítica de presión y temperatura que existe después de aplicar la presión, es decir, con la combinación que reprime la expansión.

En una forma ventajosa de ejecución se lleva el procedimiento a la práctica de tal manera que después de la confluencia del segundo tramo del proceso con el primer tramo del proceso se mantenga la combinación subcrítica de presión y temperatura por lo menos hasta que se haya conseguido un reparto homogéneo de las demás materias de partida en la mezcla previa. Esto puede ser ventajoso pero no necesariamente tiene que ser la combinación predeterminada para la adición de los microglobos, de modo que la presión y/o la temperatura pueden diferir de los valores elegidos antes, en el supuesto de que las condiciones en su conjunto continúen siendo subcríticas.

La mezcla puede realizarse en un aparato mezclador o en varias máquinas mezcladoras, a la cadena de máquinas mezcladoras puede añadirse eventualmente una boquilla posterior; por ejemplo una boquilla plana para el moldeo de la masa polimérica saliente.

En una forma muy preferida de ejecución se inicia la expansión de las microesferas huecas después de la salida de la máquina mezcladora, es decir, después de la salida de la última máquina mezcladora de la cadena o bien, si existe, después de la salida de la boquilla. Para ello se mantiene una combinación subcrítica de presión y temperatura hasta el lugar, en el que la masa polimérica abandona este aparato mezclador o la boquilla. También esto puede ser ventajoso, pero no necesariamente tiene que ser una de las combinaciones elegidas previamente, de

modo que la presión y/o la temperatura pueden diferir de los valores elegidos antes, en el supuesto de que las condiciones en su conjunto continúen siendo subcríticas.

De modo muy ventajoso se elige la temperatura de la combinación subcrítica, es decir, represora de la expansión, de presión y temperatura para la adición de los microglobos, pero en especial inmediatamente antes de la salida de la máquina mezcladora o de la boquilla posterior, de tal manera que la combinación de presión estándar (101325 Pa) con esta temperatura se sitúe por encima de la combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear, de modo que inmediatamente después de salir de la máquina mezcladora o de la boquilla posterior y, por tanto, cuando ya se aplica la presión estándar se inicie el proceso de expansión.

El procedimiento se ejecuta en especial de tal manera que después de abandonar la última máquina mezcladora y después de salir de la boquilla posterior eventualmente existente tenga lugar la expansión completa de los microglobos y se moldee la masa polimérica espumada. Se entiende en lo esencial por expansión completa que después del moldeo ya no tendrá lugar ninguna expansión posterior de las microesferas huecas en las condiciones estándar (25°C; 101325 Pa).

La ejecución del proceso recién mencionada, es decir, la espumación a la salida de todas las máquinas, conduce a que la expansión de los microglobos pueda transcurrir en gran manera sin cizallamiento, lo cual no sería posible en caso de expansión dentro de las máquinas mezcladoras, por ejemplo las extrusoras, ni en una boquilla. En el momento de la salida de la boquilla tiene lugar al mismo tiempo un enfriamiento de la masa polimérica con bajo cizallamiento, en especial sin cizallamiento. Las vainas de microglobos blandas en la temperatura reinante se protegen de los esfuerzos mecánicos por los efectos mencionados previamente, de modo que pueda conseguirse el objetivo de un número lo más elevado posible de cavernas cerradas y, por tanto de microglobos no destruidos.

Después de la expansión completa de los microglobos se conduce la masa polimérica eventualmente premoldeada en la boquilla a una máquina de alimentación de rodillos, en especial a una calandra de varios rodillos, y en especial se deposita sobre un material soporte o se aplica entre dos materiales soporte. El tratamiento en la máquina de rodillo puede realizarse de tal manera que la masa polimérica se siga enfriando.

Para el moldeo en forma de capa es oportuno emplear materiales soporte en cada caso provisionales, también llamados antiadhesivos o "release", que pueden arrancarse de nuevo fácilmente para la aplicación posterior o nuevo pegado de las capas resultantes. Pero el material moldeado puede entregarse también a un soporte permanente, entre dos capas previstas para una ocupación permanente (p. ej. capas de masa autoadhesiva) o entre una capa permanente y una capa prevista como provisional. Mediante esta máquina aplicadora de rodillos tiene lugar con preferencia el moldeo definitivo de la capa resultante del producto de masa polimérica espumada. Con el uso de tales máquinas aplicadoras de rodillos es posible realizar sistemas espumados de muy poca rugosidad superficial a la salida de la cadena de máquinas mezcladoras.

La masa polimérica espumada y moldeada tiene una superficie lisa, porque los microglobos expandidos durante la aplicación del recubrimiento en la hendidura entre rodillos se presiona de nuevo posteriormente contra la matriz polimérica y como consecuencia presenta una rugosidad superficial preferida R_a inferior o igual a 20 μm , con preferencia especial inferior o igual a 10 μm .

Resumiendo, la invención se refiere, pues, en especial a un procedimiento en el que por lo menos en una máquina mezcladora se prepara una mezcla formada por una masa polimérica y microesferas poliméricas huecas expandibles y en el que la masa polimérica se espuma por expansión de las microesferas huecas, con lo cual:

- la mezcla está presente en estado desgasificado a más tardar antes del paso de la expansión de las microesferas huecas,
- se reprime la expansión de las microesferas huecas hasta la salida de la última máquina mezcladora.

De modo especialmente preferido:

- en el tramo principal se introducen en la máquina mezcladora, en especial en una extrusora, por su abertura inicial de alimentación todas las primeras materias de partida del primer tramo del proceso, es decir, en especial los polímeros, las resinas de intensifican la pegajosidad, las cargas de relleno no expandibles, los agentes reticulantes lentos, excepto los microglobos y a ser posible todos o algunos de los reticulantes, en especial los reactivos, es decir, en general los que reaccionan rápidamente, o cantidades parciales de los mismos y eventualmente de otros componentes,
- se mezclan a una presión p_1 ,
- se desgasifican en una zona de presión reducida p_2 , que puede alcanzarse por ejemplo ampliando el cilindro exterior y conectando a una máquina generadora de vacío,

- y a continuación se someten de nuevo a presión, por ejemplo por ampliación del diámetro o por ampliación del grosor del husillo y/o de los filetes del husillo y/ por instalación de un blíster o de una zona de amasado, en tal caso esta presión se llamará a continuación p₃,

- mientras tanto en un segundo tramo de alimentación se incorporan por mezclado a un líquido sin generar burbujas los microglobos y a ser posible todos o algunos reticulantes, en especial los reactivos, es decir, los que en general reaccionan rápidamente, o cantidades parciales de los mismos y se someten a una presión p₄ que es mayor que la p₃,

- para después del segundo tramo de alimentación hacerlos confluir al tramo principal,

- y a continuación debido a la presión elevada del tramo resultante de la confluencia impedir la expansión de los microglobos a pesar del calentamiento, evitando la generación de tales cavernas, cuya superficie de vaina no está sellada ni reforzada con una capa polimérica propia, derivada de los microglobos,

- finalmente, la disminución de la presión al salir de la boquilla al final de la cadena de máquinas extrusora provoca la expansión de los microglobos.

El producto extruido espumado obtenido según la invención está libre de cavidades perjudiciales y se moldea en forma de banda sobre un soporte mediante una máquina aplicadora de dos o más cilindros.

El procedimiento de la invención es apropiado de modo excelente para la espumación de masas poliméricas y conduce al resultado de que las masas espumadas contienen exclusivamente aquellas cavernas que se generan con los microglobos, es decir, que presentan una vaina polimérica propia. Con tales espumas de poro cerrado se consigue una mejor estanqueidad de los artículos sensibles frente al polvo y a los medios líquidos que con las variantes de poro abierto, así como una resistencia mecánica más elevada para la misma densidad.

Con el procedimiento de la invención pueden espumarse de modo excelente como masa polimérica básica las masas de homopolímeros, las masas de copolímeros, las mezclas de homopolímeros y/o de copolímeros, en cada caso en forma pura o mezclados con otros componentes. De este modo pueden espumarse por ejemplo los poliácridatos o los polimetacrilatos y/o los copolímeros de poliácridato / polimetacrilato, los cauchos naturales, los cauchos sintéticos, los poliuretanos, las poliolefinas, los poliésteres, los copolímeros de bloques de estireno, los cauchos de estireno y butadieno, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, las siliconas y/o las mezclas de los polímeros recién mencionados, esta enumeración es solamente ilustrativa y no exhaustiva.

Con el procedimiento de la invención se espuman con preferencia especial las masas poliméricas basadas en polímeros, cuya parte predominante tiene un peso molecular ponderal medio M_w de por lo menos 250 000 g/mol. Con mayor preferencia, el peso molecular ponderal medio se sitúa en valores superiores a 500 000 g/mol, con preferencia especial superiores a 600 000 g/mol, con preferencia muy especial superiores a 700 000 g/mol. Se espuman con preferencia las masas poliméricas, en las que todos los componentes poliméricos empleados, excepto las resinas eventualmente añadidas, se sitúa en este intervalo de pesos moleculares (las vainas de los microglobos, las sustancias reticulantes o acelerantes o similares no se cuentan entre los componentes poliméricos). Con mayor preferencia, en relación con los pesos moleculares ponderales medios ya mencionados o incluso con independencia de los mismos, los polímeros transformados según la invención, en los que se basa la masa polimérica, tienen de forma predominante o preferida exclusivamente un peso molecular numérico medio M_n superior a 50 000 g/mol, con preferencia superior a 60 000 g/mol, con preferencia especial superior a 70 000 g/mol (de nuevo con excepción de las resinas añadidas opcionalmente, las vainas de los microglobos y los demás componentes mencionados previamente).

Los pesos moleculares citados antes (M_w o M_n) son ventajosos en especial cuando los polímeros, en los que basa la masa polimérica, son poliácridatos.

En el caso de los copolímeros de bloques de estireno y otros copolímeros y copolímeros de bloques que forman retículas físicas, pueden utilizarse también de modo excelente aquellos polímeros que tienen pesos moleculares más bajos, por ejemplo pesos moleculares ponderales medios de 75 000 g/mol o más, y/o pesos moleculares numéricos medios de 10 000 g/mol o más.

Para la espumación se añaden los microglobos a las masas poliméricas básicas, habitualmente se les añaden también sustancias reticulantes, cuando el producto final deseado de la espuma obtenida tenga que estar en forma reticulada.

El procedimiento de la invención indicado de modo excelente para la fabricación de masas adhesivas, en especial de masas autoadhesivas, estas últimas se denominan también masas adhesivas sensibles a la presión. Las masas autoadhesivas son aquellas masas adhesivas, que a temperatura ambiente conservan la pegajosidad de modo permanente. Los productos autoadhesivos (es decir, los productos dotados de masas autoadhesivas, como son las cintas autoadhesivas y similares) presentan propiedades viscoelásticas y se pegan aplicando una ligera presión sobre la mayor parte de las superficies; no es necesaria la activación por aportación de humedad ni de calor.

Además el procedimiento de la invención es muy apropiado para fabricar capas poliméricas espumadas, en especial de tipo viscoelástico, que pueden utilizarse por ejemplo de modo excelente como capas soporte para las cintas adhesivas por una o por ambas caras. Para ello, estas capas poliméricas espumadas se dotan por una o por ambas caras de capas de masa adhesiva, en especial de capas de masa autoadhesiva. Las capas de masa (auto)adhesiva pueden aplicarse por ejemplo como recubrimiento sobre la capa soporte o bien laminarse sobre ella. Las capas de soporte viscoelásticas espumadas pueden configurarse para que sean autopegajosas o incluso para que no sean pegajosas.

Las capas soporte espumadas pueden utilizarse para cintas de sellado, también llamadas "seal tapes", para ello se recubren por una cara o en cada caso por ambas caras en especial con una masa polimérica débilmente pegajosa o no pegajosa a temperatura ambiente, que por aportación de energía térmica se activa y se convierte en pegajosa; son las llamadas masas adhesivas activables por calor. Las masas adhesivas activables por calor no despliegan sus propiedades adhesivas en grado suficiente para la finalidad de uso pretendida hasta que reciben la aportación de energía térmica. Como masas adhesivas activables por calor pueden emplearse las masas adhesivas activables por calor termoplásticas o adhesivos fusibles; la mayor parte son adhesivos sin disolventes, que no despliegan una capacidad de fluir suficiente hasta que se someten al calor, para desplegar fuerzas (auto)adhesivas suficientes y/o las masas adhesivas activables por calor reactivas, en las que la aportación de calor provoca una reacción química, la masa adhesiva fragua o reticula químicamente y de este modo se produce el efecto adhesivo. Si las "seal tapes" están provistas de masa adhesiva activable por calor solamente por una cara, entonces la capa soporte propiamente dicha puede configurarse como autoadhesiva, de modo que la segunda cara de la "seal tape" tenga propiedades autoadhesivas. Cuando las "seal tapes" tienen por lo menos tres capas con un soporte espumado interior y por lo menos una capa de masa adhesiva activable por calor sobre una de las caras de la "seal tape", entonces sobre la segunda cara puede preverse por ejemplo otra masa adhesiva activable por calor o una masa autoadhesiva.

Para las "seal tapes" de este tipo, las capas de soporte y eventualmente las masas autoadhesivas presentes deberían tener una resistencia suficiente a la temperatura para poder aguantar la temperatura de activación de la o de las masas adhesivas activables por calor.

Las capas de masa autoadhesiva espumadas y/o las capas de soporte espumadas tienen la ventaja de que pueden fabricarse en un gran intervalo de grosores, entre otros pueden llevarse a la práctica capas de gran grosor y poseen propiedades de absorción o atenuación de presión y de impacto y/o propiedades de compensación de la rugosidad. Las cintas autoadhesivas con una o varias capas de masa autoadhesiva espumada de este tipo y/o con una capa soporte espumada de este tipo son también muy apropiadas para misiones de absorción de impacto o choque, por ejemplo para el pegado de aparatos que tienen componentes frágiles, por ejemplo ventanas. Con ellas puedan fabricarse también cintas, con preferencia autoadhesivas, de buena estanqueidad, también llamadas "seal tapes".

Se pueden fabricar por ejemplo capas de masa polimérica espumada en un intervalo que alcanza hasta varios milímetros, en especial en el intervalo de 20 μm a 5000 μm . Las capas de masa polimérica preferida preferidas que pueden fabricarse según la invención tienen un grosor de 50 μm a 3000 μm , más en especial de 400 μm a 2100 μm .

Otra ventaja de las capas de masa autoadhesiva espumada y/o de las capas soporte espumadas es su excelente resistencia al impacto en frío.

Las densidades aparentes de las masas poliméricas espumadas fabricadas según la invención se sitúan con preferencia en el intervalo comprendido entre 150 y 950 kg/m^3 , con mayor preferencia entre 350 y 820 kg/m^3 .

Con el procedimiento de moldeo elegido de la máquina aplicadora de rodillos es posible superar el empaquetamiento más denso de las bolas de las microesferas huecas expandidas dentro de la capa de masa polimérica, porque la presión de los rodillos durante el moldeo de la capa espuma puede elegirse de tal manera que las microesferas huecas se moldeen adoptando formas poliédricas.

Las cintas adhesivas de la invención pueden configurarse en forma de:

- cintas autoadhesivas por una cara o por ambas caras, también llamadas cintas de transferencia (transfer tapes), formadas por una sola capa de una masa autoadhesiva espumada,
- cintas autoadhesivas por una cara, a continuación llamadas "cintas autoadhesivas por una cara", en las que la capa de masa autoadhesiva es una masa polimérica espumada del tipo recién mencionado, por ejemplo los sistemas de dos capas formados por una masa autoadhesiva espumada y una masa autoadhesiva no espumada o una masa adhesiva activable por calor o una capa de soporte espumada o no espumada,
- cintas autoadhesivas por una cara, cuya capa soporte es una capa de polímero espumado del tipo mencionado antes,
- cintas autoadhesivas por ambas caras, llamadas a continuación "cintas autoadhesivas por ambas caras", en las que una, en especial ambas capas de masa autoadhesiva es o son una masa polimérica espumada del tipo mencionado antes y/o cuya capa soporte es una capa polimérica espuma del tipo mencionado antes,

- cintas autoadhesivas por ambas caras con una capa adhesiva activable por calor sobre una de las caras de la cinta y una capa autoadhesivas sobre la cara opuesta de la cinta, en las que la capa de soporte y/o la capa de masa autoadhesiva es una masa polimérica espumada del tipo mencionado antes,

- 5 - cintas adhesivas por ambas caras con una capa adhesiva activable por calor sobre ambas caras, cuya capa de soporte es una masa polimérica espumada del tipo antes mencionado.

Los productos que tienen dos caras, no importa si se han pensado para el pegado o para la estanqueidad, pueden tener una estructura simétrica o asimétrica.

- 10 Los ejemplos de cintas adhesivas de una capa ("transfer tapes") son las cintas de 30 μm , 50 μm , 70 μm , 100 μm , 120 μm , 400 μm , 800 μm y 1200 μm de grosor; los ejemplos de cintas adhesivas de tres capas son las cintas de 100 μm , 1100 μm , 1600 μm y 2100 μm de grosor (en especial con una capa de masa autoadhesiva por ambas caras y un soporte polimérico espumado).

- 15 De modo ventajoso, las masas poliméricas fabricadas según la invención se reticulan para que tengan una cohesión suficiente. Es, pues, ventajoso añadir a la masa polimérica un reticulante y eventualmente un acelerante y/o un inhibidor (retardante). A continuación, los componentes añadidos para iniciar y regular la reticulación, por ejemplo el reticulante y el acelerante, se denominan en conjunto "sistema de reticulación".

- 20 Como procesos de reticulación son apropiados los procesos iniciados por radiación, en especial radiación actínica o ionizante, por ejemplo la radiación electrónica y/o la radiación ultravioleta, y los procesos de reticulación iniciados térmicamente, contándose entre los últimos los sistemas, en los que la energía de activación puede superarse ya a temperatura ambiente o inferior sin aplicación adicional de radiación, por ejemplo radiación actínica o ionizante.

- 25 Una reticulación iniciada con radiación puede lograrse por procesos de por sí conocidos, en especial por exposición a haces de electrones y/o a radiación UV. Para ello se añadirán con ventaja a la masa polimérica a reticular los correspondientes reticulantes activables por radiación.

- 30 Para conseguir una superficie homogénea por ambas caras en el caso de las capas, en especial en el caso de las capas de soporte o en el caso de las cintas adhesivas por ambas caras, por ejemplo las cintas autoadhesivas o las cintas adhesivas activables por calor, o en el caso de las cintas de soporte viscoelásticas, se puede proceder de tal manera que estos productos se expongan a la radiación por ambas caras, en especial en las mismas condiciones.

- 35 En el caso de una reticulación con haces de electrones se emplean con ventaja los aparatos de irradiación habituales, por ejemplo los sistemas catódicos lineales, los sistemas de escaneo o los segmentos de cátodos segmentados, en cada caso en una configuración de acelerantes de haces de electrones. Los sistemas típicos de aceleración se sitúan en el intervalo comprendido entre 50 kV y 500 kV, con preferencia entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación aplicadas se sitúan por ejemplo entre 5 y 150 kGy, en especial entre 20 y 100 kGy. Para ello pueden añadirse a la masa polimérica las sustancias reticulantes habituales (reticulante para radiación electrónica).

- 40 Es especialmente preferida la irradiación con exclusión del aire con atmósfera inerte de nitrógeno o de gases nobles o con cobertura por ambas caras con materiales antiadhesivos, por ejemplo con láminas antiadhesivas.

- 45 Para la reticulación opcional con luz UV se añaden fotoiniciadores que absorben luz UV a las masas adhesivas sensibles a la presión que contienen acrilatos, a saber, en especial aquellos compuestos que forman radicales por activación UV.

- 50 Los fotoiniciadores UV muy apropiados son los compuestos que sufren reacciones de fotofragmentación cuando se exponen a la radiación UV (en especial una rotura en posición α para generar un grupo funcional excitable fotoquímicamente). Tales fotoiniciadores son los de tipo Norrish I. Otros fotoiniciadores muy indicados son aquellos compuestos que cuando se exponen a la radiación UV reacción con una abstracción intramolecular de hidrógeno, desencadenada por un grupo funcional excitado fotoquímicamente, en especial en posición γ . Tales fotoiniciadores se incluyen dentro del tipo Norrish II. Además puede ser ventajoso utilizar fotoiniciadores incorporables por copolimerización, en tal caso se incorporan monómeros al polímero a reticular, dichos monómeros llevan grupos
- 55 funcionales que pueden iniciar las reacciones de reticulación por activación con los rayos UV.

- Puede ser también ventajoso que las masas poliméricas no se reticulen por exposición a la radiación actínica y/o ionizante. En estos casos puede llevarse a cabo la reticulación con exclusión de los reticulantes UV y/o de reticulantes de haces de electrones, de modo que los productos obtenidos tampoco presentan restos de reticulantes UV y/o restos de reticulantes ESH y/o restos de productos de reacción de los mismos.
- 60

- Los productos autoadhesivos poseen propiedades especialmente ventajosas, cuando la masa polimérica que envuelve los cuerpos huecos está reticulada de modo homogéneo. Es cierto que apenas es posible reticular de modo homogéneo las capas gruesas, debido a que a medida que aumenta la profundidad de la penetración de la capa disminuye rápidamente la intensidad de la radiación, con el tratamiento por radiación electrónica o por
- 65

radiación UV habituales, pero una reticulación térmica es una ayuda muy apreciable en este caso. Para la fabricación de capas espumadas de la invención que tengan un grosor importante, en especial de aquellas que tienen un grosor superior a 150 µm, es, pues, especialmente ventajoso que la masa polimérica a espumar esté provista de un sistema de reticulante térmico. Para ello es natural dar preferencia en primer lugar en el sentido de una ejecución especialmente estable y tolerante de fallos del proceso a aquel sistema, cuya temperatura de activación se sitúe por debajo de la temperatura máxima que se registre en el proceso de mezclado o la inversa, el proceso de mezclado deberá enfriarse de manera que no se alcance la temperatura de activación.

Cuanto más exactamente puedan controlarse todos los parámetros del proceso de mezclado, en especial las presiones locales importantes, las temperaturas, el número de revoluciones, la dosificación de las materias y las viscosidades, tanto mayor será la proximidad a la que podrá llevarse la temperatura del proceso con respecto a la temperatura de activación; dicha elevación de la temperatura no solo reduce la capacidad de potencia de enfriamiento y, por tanto, los costes que conlleva, sino que permite además una ejecución más rápida del proceso, es decir, una relación más favorable entre la productividad y la capacidad de las mezcladoras, cuando se elige un sistema de activación suficientemente lento incluso llegando a una ligera superación de la temperatura de activación al final del proceso de mezclado, como los inventores han podido constatar. La lentitud del sistema de activación requerida para ello se consigue con ventaja con la utilización antagónica de acelerantes y retardantes. Dicho antagonismo conduce a la formación de una nivelación en una zona de la curva del grado de reticulación a lo largo del tiempo de acción de la temperatura elevada y proporciona así de otra manera, distinta de la no superación de la temperatura de activación en el proceso de mezclado, el resto necesario de insensibilidad a las tolerancias durante la ejecución del proceso.

Como reticulantes en especial de poliácridatos son apropiados los isocianatos, en especial los isocianatos trimerizados y/o los isocianatos libres de bloqueo y los isocianatos impedidos estéricamente, los compuestos epoxi, por ejemplo los sistemas de reticulante epoxi-amina, en cada caso en presencia de grupos funcionales en las macromoléculas de los polímeros, que puedan reaccionar con los grupos isocianato o con los grupos epoxi.

Para debilitar la reactividad de los isocianatos y dilatar el tiempo disponible (pot-life) para la extrusión se pueden utilizar con ventaja isocianatos bloqueados con grupos funcionales que pueden eliminarse térmicamente. Para dicho bloqueo se emplean con preferencia por ejemplo los alcoholes alifáticos primarios y secundarios, los derivados de fenol, las aminas alifáticas primarias y secundarias, las lactamas, las lactonas, los ésteres del ácido malónico.

Si como sistemas reticulantes se emplean sistemas de epoxi-amina, entonces pueden convertirse las aminas en sus sales, para lograr una prolongación del tiempo disponible para la transformación. Para la formación de sales son preferidos los ácidos orgánicos volátiles (ácido fórmico, ácido acético) o los ácidos inorgánicos volátiles (ácido clorhídrico, derivados de ácido carbónico).

Los sistemas ventajosos de reticulante y los procesos apropiados para lograr la transformación de la masa polimérica en una masa fundida con los reticulantes de este tipo se han descrito por ejemplo en los documentos EP 0 752 435 A, EP 1 802 722 A, EP 1 791 921 A, EP 1 791 922 A, EP 1 978 069 A, DE 10 2008 059 050 A. El contenido de estas publicaciones se incluye, pues, explícitamente en el contenido de este documento. El reticulante o en el caso de sistemas de reticulante por lo menos un componente del sistema de reticulante (por ejemplo el reticulante o el acelerante) no se añaden hasta un momento tardío a la masa fundida y se incorporan de inmediato de modo muy homogéneo (con un mezclado eficiente, por ejemplo en la extrusora), para configurar muy corto el período de residencia del sistema reactivo en la masa fundida polimérica y, por tanto, disponer de un tiempo de transformación (pot-life) lo más largo posible. La parte esencial de la reacción de reticulación tiene lugar después del moldeo del polímero espumado, en especial después de su moldeo en forma de capa, y ciertamente con preferencia a temperatura ambiente. Con este modo de ejecución pueden optimizarse entre sí dos aspectos del proceso, a saber, por un lado una reacción de reticulación que progrese lo menos posible antes del moldeo, para impedir en la mayor medida posible la reticulación previa no deseada y descontrolada y la correspondiente gelificación (formación de zonas de alto grado de reticulación, por ejemplo grumos, dentro de la masa fundida polimérica), por otro lado una eficacia de mezclado lo más alta posible del reticulante o de los componentes del sistema de reticulante en un tiempo de residencia relativamente corto en la masa polimérica fundida antes de aplicarla como recubrimiento, con el fin de garantizar realmente que el producto final reticulado será muy homogéneo.

El uso de reticulante térmico o de un sistema de reticulante térmico es ventajoso en especial en el caso de masas poliméricas espumadas cuando las cavernas impiden la penetración de la radiación actínica (por ejemplo la radiación UV) en la capa. Con las transiciones de fase en las vainas de las cavernas se producen efectos de dispersión y de difracción, de modo que la radiación no alcanza las regiones interiores de las capas o las alcanza muy débilmente, con lo cual a este efecto hay que añadir además el efecto mencionado antes de la profundidad limitada de penetración de la radiación. En este caso es ventajosa la reticulación térmica de las masas poliméricas espumadas, en especial para lograr una matriz polimérica reticulada de modo homogéneo.

La espumación de los microglobos expandibles se realiza a temperaturas elevadas, lo cual constituye un problema para el reticulante térmico, al igual que la transformación de los polímeros de la masa fundida. La elección de los

reticulantes de reacción relativamente lenta, mencionados previamente, y la elección de los sistemas de reticulante y acelerante mencionados para regular la cinética de la reacción de reticulación son, pues, especialmente ventajosos en cada caso para el proceso de espumación descrito en el contexto de este documento, porque estos reticulantes son capaces de resistir las temperaturas en cuestión, en especial las aplicadas para la espumación.

En el proceso de espumación de la invención se reprime la espumación hasta la salida de la última máquina mezcladora. De este modo se hallan microglobos expandidos en la superficie de la masa polimérica espumada. Pero con el uso de una máquina de rodillos, en especial de una calandra, para el moldeo de la masa polimérica se pueden generar capas de una rugosidad superficial muy pequeña. Pero para ello es necesario que la masa polimérica llegue al momento del moldeo todavía en un estado suficientemente procesable (y suficientemente poco reticulado), de modo que el moldeo pueda efectuarse todavía con posterioridad en la máquina de rodillos. Para el proceso de espumación de la invención es, pues, especialmente ventajoso emplear los sistemas de reticulante y acelerante, que se han descrito en párrafos anteriores, con lo cual se puede desvincular la cinética de la reacción de reticulación del grado de reticulación y, de este modo, se asegura un tiempo de transformación suficientemente largo para la masa polimérica espumada a reticular.

Se ha constatado que es especialmente preferido para el procedimiento de la invención un sistema de reticulante y acelerante, en especial para la reticulación de polímeros, en particular de poliácridatos, con grupos funcionales, que son apropiados para tener reacciones de condensación con grupos epoxi, que está formado como reticulante por lo menos por una sustancia provista de grupos epoxi y como acelerante por lo menos por una sustancia que intensifica la reacción de condensación a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliácridato. Como sustancias provistas de grupos epoxi son apropiados por ejemplo los epóxidos multifuncionales, en especial los bifuncionales o trifuncionales (es decir, los epóxidos que tienen dos o tres grupos epoxi), pero también los grupos de número más elevado de grupos funcionales o las mezclas de epóxidos provistos de diferentes números de grupos funcionales. Como acelerantes pueden utilizarse con preferencia las aminas (consideradas formalmente como productos de sustitución del amoníaco), por ejemplo las aminas primarias y/o secundarias; se emplean en especial las aminas terciarias y/o multifuncionales. Pueden utilizarse también aquellas aminas, que llevan varios grupos amina, dichos grupos amina pueden ser primarios y/o secundarios y/o terciarios; en especial las diaminas, las triaminas y/o las tetraaminas. Se eligen en especial aquellas aminas, que no reaccionan o reaccionan muy poco con los componentes del polímero. Como acelerantes pueden utilizarse también por ejemplo los basados en el fósforo, por ejemplo las fosfinas y/o los compuestos fosfonio.

Con este procedimiento se pueden espumar y reticular en especial los polímeros basados en ésteres del ácido acrílico y/o en ésteres del ácido metacrílico, para ello es ventajoso que por lo menos una parte de los ésteres contenga los grupos funcionales y/o estén presentes comonomeros, que lleven los grupos funcionales. Como grupos funcionales del polímero a reticular, en especial del basado en el (met)acrilato, son idóneos en especial los grupos ácido (grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico) y/o grupos hidroxilo y/o grupos anhídrido de ácido y/o grupos epoxi y/o grupos amina, elegidos en especial en función del reticulante correspondiente. Es especialmente ventajoso que el polímero contenga ácido acrílico y/o ácido metacrílico incorporados a dicho polímero.

Puede ser también ventajoso prescindir del acelerante, porque este puede propiciar por ejemplo el amarilleo (en especial por ejemplo de sustancias nitrogenadas), lo cual puede ser molesto por ejemplo en el caso de polímeros transparentes o masas (auto)adhesivas que tengan que emplearse en el sector óptico. Como reticulantes, que pueden funcionar sin la adición del acelerante y que cuando se emplean se puede prescindir del acelerante, son idóneos por ejemplo los derivados de epoxiciclohexilo; en especial en presencia de grupos ácido carboxílico dentro del polímero a reticular, en especial basado en el (met)acrilato. Esto puede realizarse por ejemplo con la incorporación por lo menos de un 5 % en peso de ácido acrílico en el polímero. Al polímero a reticular no deberán añadirse con ventaja especial ningún aceptor de protones, ningún dador de pares de electrones (bases de Lewis) y/o ningún aceptor de pares de electrones (ácidos de Lewis), en especial no deberán haberse añadido. La ausencia se refiere en especial a acelerantes añadidos exteriormente (es decir, acelerantes no incorporados por polimerización o no pertenecientes al armazón del polímero), con preferencia especial no se añadirán acelerantes externos ni incorporados por polimerización, con preferencia muy especial no se añadirá acelerante alguno. Se ha constatado que son especialmente ventajosos como reticulantes los carboxilatos de epoxiciclohexilo, con preferencia especial el carboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metil-3,4-epoxiciclohexilo.

Con ventaja se puede proceder empleando el reticulante o el sistema de reticulante y acelerante mencionado u otras sustancias que inicien la reticulación térmica de manera que se inicie la reticulación del polímero a reticular dentro de la masa fundida, en especial del poliácridato, y después se enfríe dicha mezcla de tal manera que la reticulación haya progresado hasta menos del 10 %. Con mayor preferencia, el inicio tiene lugar en un reactor de transformación, que es en especial una de las máquinas mezcladoras que se mencionan a continuación. Puede ser una máquina mezcladora, en la que se introducen también los microglobos, pero puede ser también otra máquina mezcladora. Después del inicio se saca el polímero a espumar y a reticular de la máquina transformadora y se espuma después de haberse sacado, con lo cual por lo general en el momento de sacarlo del reactor ya tiene lugar una caída de la temperatura. A continuación se moldea la masa polimérica. La reticulación progresa después con la

elección del sistema de reticulante y acelerante incluso después del enfriamiento, hasta que se alcanza el grado final de reticulación. La reacción de reticulación transcurre con preferencia a temperatura ambiente, de modo que se realiza un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 5 En función del sector de uso y de las propiedades deseadas se pueden añadir a la masa polimérica a espumar otros componentes y/o aditivos, a saber en cada caso a título individual o en combinación con uno, dos o varios aditivos o componentes más.

10 En una forma preferida de ejecución a la masa polimérica a espumar, en especial para el uso como masa autoadhesiva, se le añaden por mezclado por ejemplo resinas, por ejemplo resinas de pegajosidad y/o resinas termoplásticas. En el sentido de este documento se consideran resinas los compuestos oligómeros y polímeros que tienen un peso molecular numérico medio M_n no superior a 5 000 g/mol. La cantidad máxima de resina que puede añadirse está limitada por la miscibilidad con los polímeros, mezclados eventualmente con otras materias de partida; en cualquier caso debería formarse una mezcla homogénea entre la resina y el polímero.

15 Como resinas de pegajosidad pueden utilizarse en principio todas las resinas adhesivas que los expertos ya conocen. Cabe mencionar a título representativo las resinas de pineno, de indeno y de colofonia, sus derivados desproporcionado, hidrogenados, polimerizado, esterificados y sus sales, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, las resinas terpénicas y las resinas de terpeno-fenol así como las resinas de hidrocarburos C_5 , C_9 y otros, en cada caso a título individual o en combinación entre ellas. Pueden utilizarse con ventaja especial todas las resinas compatibles con la masa polimérica (solubles en ella), cabe mencionar en especial todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, las resinas de hidrocarburos basadas en monómeros puros, las resinas de hidrocarburos hidrogenados, las resinas de hidrocarburos con grupos funcionales así como las resinas naturales. Las resinas de terpeno-fenol preferida son por ejemplo el Dertophene T 105 y el Dertophene T 110, un derivado de colofonia hidrogenada preferido es el Foral 85.

20 También de manera opcional pueden añadirse cargas de relleno pulverulentas y granuladas, colorantes y pigmentos, en especial también los que son abrasivos o reforzantes, p. ej. las cretas ($CaCO_3$), los dióxidos de titanio, los óxidos de cinc y los negros de humo. Como cargas de relleno pueden utilizarse con preferencia diversas formas de creta, empleándose con preferencia especial la creta llamada Mikrosöhl (de la empresa Söhlde). En las porciones preferidas inferiores al 20 % en peso, las cargas de relleno prácticamente no alteran las propiedades adhesivas técnicas (resistencia al cizallamiento a t. amb., fuerza adhesiva inmediata sobre acero y sobre PE). De modo también preferido pueden añadirse varias cargas de relleno orgánicas.

35 Son también aditivos idóneos para la masa polimérica de la invención, elegidos con independencia de otros aditivos, las esferillas poliméricas huecas no expandibles, las esferillas poliméricas macizas, las bolas huecas de vidrio, las bolas macizas de vidrio, las bolas huecas cerámicas, las bolas macizas cerámicas y las bolas macizas de hidrocarburos ("Carbon Micro Balloons").

40 Pueden añadirse también o incorporarse por mezclado cargas de relleno resistentes a la llama, por ejemplo el polifosfato amónico, también las cargas de relleno eléctricamente conductoras, por ejemplo el negro de humo conductor, las fibras de carbono y/o las bolas recubiertas de plata, también los aditivos ferromagnéticos, por ejemplo los óxidos de hierro (III), los antioxidantes, los agentes de protección a la luz, los agentes de protección al ozono. Opcionalmente pueden añadirse los plastificantes habituales. Como plastificantes pueden añadirse o dosificarse p. ej. los poliácridatos de peso molecular bajo, los ftalatos, los plastificantes solubles en agua, las resinas plastificantes, los fosfatos o los polifosfatos.

50 Puede recurrirse a la adición de ácidos silícicos, con ventaja los precipitados, el ácido silícico modificado en su superficie con dimetildiclorosilano, para ajustar la resistencia al cizallamiento en caliente de la capa polimérica en cuestión.

El procedimiento de la invención se ejecuta con preferencia del modo siguiente (véanse las figuras 1 y 2): se funde el polímero base K y, en especial con la máquina de alimentación 1, se acarrea hasta la máquina mezcladora 2. En esta y eventualmente en otra o varias máquinas mezcladoras adicionales 3 (como máquinas mezcladoras 2, 3 son apropiadas en especial las extrusoras; por ejemplo una extrusora de doble husillo y/o una extrusora de rodillo planetarios) se añaden por mezclado en determinados puntos de dosificación 22, 23, 34, 35, 36, otros componentes necesarios y eventualmente opcionales, por ejemplo resinas, acelerantes, reticulantes, cargas de relleno y similares y también los microglobos. Si fuera necesario, por lo menos una de las máquinas mezcladoras 2, 3 u otra máquina prevista opcionalmente (no representada en las figuras) será apropiada para desgasificar la masa polimérica fundida. Se puede prescindir de esta unidad desgasificadora, en especial cuando todos los componentes de la mezcla ya se hayan desgasificado antes de su adición y se haya evitado la nueva penetración de gases en la mezcla. Se emplea con ventaja una cúpula de vacío V para generar la depresión, que provoca la desgasificación. La adición de los microglobos se realiza en especial a una presión elevada, con el fin de reprimir la expansión precoz de las microesferas huecas a la temperatura en que se halla la masa polimérica fundida.

65

La mezcla fundida preparada de este modo se transfiere a una boquilla 5. Al salir de la boquilla 5 tiene lugar una caída de presión, de modo que las microesferas huecas después de abandonar la boquilla, es decir, después de sufrir la caída de presión, se expanden y producen la espumación de la masa polimérica. A continuación se moldea la masa polimérica espumada de este modo, en especial en una máquina de rodillos 4, por ejemplo en una calandra de rodillos.

El procedimiento de la invención se ilustra seguidamente con mayor detalle mediante dos figuras, sin pretender limitar innecesariamente a esta representación ilustrativa las enseñanzas de esta invención. En ellas se representa lo siguiente.

La figura 1 representa la estructura de una máquina especialmente adecuada para la ejecución del procedimiento y

la figura 2 representa una disposición local de los distintos pasos del proceso sobrepuesta sobre la estructura de la máquina recién descrita y en especial los parámetros de temperatura y presión.

La disposición de las máquinas y los componentes de los aparatos del proceso, en especial de las máquinas mezcladoras, se representa a título ilustrativo y puede variarse en función de cada ejecución del proceso.

Figura 1

En una primera máquina 1, por ejemplo en una máquina alimentadora, por ejemplo una extrusora (en especial una extrusora monohusillo de acarreo), se funde la masa polimérica base K y en especial mediante esta máquina de acarreo 1 se transporta como masa polimérica fundida en especial a través de una pieza de conexión calentable 11 (por ejemplo un tubo flexible o un tubo rígido) a una segunda máquina 2, en especial una máquina mezcladora, por ejemplo una extrusora de dos husillos. A través de una o varias posiciones de dosificación 22, 23 de la segunda máquina pueden introducirse juntos o separados entre sí los aditivos que se añaden a la masa fundida polimérica básica, por ejemplo todas las resinas o una parte de las resinas, el sistema de reticulante o partes del mismo (en especial el reticulante y/o el acelerante), las cargas de relleno, las pastas de color o similares.

Antes de salir de la máquina 2, es decir, en especial de la extrusora de doble husillo, se desgasifica la mezcla polimérica fundida que se ha mezclado en ella, en especial a través de una bóveda de vacío V, a una presión de 175 mbares o menos, y después se transporta a través de una segunda pieza de conexión en especial calentable 24 (por ejemplo un tubo flexible o un tubo rígido) a una tercera máquina 3, en especial una segunda máquina mezcladora, por ejemplo una extrusora de rodillos planetarios provista de cierre mecánico 36. La tercera máquina 3, en especial una extrusora de rodillos planetarios, dispone de una o varias zonas de mezcla de temperatura regulable 31, 32 y de una o varias posibilidades de inyección o de dosificación 33, 34, 35, para la introducción de la masa polimérica fundida y para el mezclado con otros componentes y/o aditivos, en especial ya desgasificados.

A través del punto de dosificación 34 se añade por ejemplo una resina o una mezcla de resinas. De modo ventajoso, la resina o mezcla de resinas se habrá desgasificado previamente en una bóveda de vacío separada V. A través del punto de dosificación 35 (aquí representado en el mismo lugar que el 34, pero en general puede ser perfectamente otro punto de dosificación que se halle en otro lugar de la extrusora) se añaden los microglobos ocluidos dentro de un líquido. A través del mismo punto de dosificación o de otro punto de dosificación no representado en la figura 1, pueden añadirse el sistema de reticulante o partes del mismo (en especial los componentes que todavía falten de dicho sistema de reticulante). De modo ventajoso, el sistema de reticulante o partes del mismo, en especial el reticulante y/o el acelerante, pueden añadirse por mezclado junto con los microglobos en forma de una mezcla de microglobos y sistema reticulante. En una zona de calentamiento 32 (zona de mezclado calentable) se realiza el mezclado de la masa polimérica fundida y los componentes y/o aditivos añadidos, en cada caso con los microglobos.

La mezcla fundida preparada de este modo se transporta a través de otra pieza de unión o de otra unidad de acarreo 37, por ejemplo una bomba de engranajes, a una boquilla 5. Al salir de la boquilla 5, es decir, después de la caída de presión, los microglobos que se habían incorporado por mezclado se expanden, de modo que se obtiene una masa polimérica espumada, en especial una masa autoadhesiva espumada, que seguidamente se moldea, por ejemplo mediante una calandra de rodillos 4 para formar un producto en forma de banda o cinta (rodillos 41, 42, 43 de la calandra, material soporte 44, sobre el que se deposita la capa polimérica).

Figura 2

Se funde la masa polimérica base K en una primera máquina 1, por ejemplo en una máquina alimentadora, por ejemplo en una extrusora (en especial en una extrusora de un solo husillo para acarreo) y se transporta con esta como masa polimérica fundida a través del tubo flexible calentable 11 u otra pieza de conexión similar (por ejemplo un tubo rígido) hasta una segunda máquina 2, por ejemplo una máquina mezcladora, por ejemplo una extrusora de rodillos planetarios. En la figura 2 se prevé para ello a título ilustrativo una extrusora de rodillo planetarios de

estructura modular, provista de cuatro módulos, cuyas temperaturas pueden regularse con independencia entre sí (T_1 , T_2 , T_3 , T_4).

A través del orificio de dosificación 22 pueden añadirse otros componentes, en especial en este caso una resina fundida o una mezcla de resinas fundidas (para favorecer el mezclado puede ser ventajoso elegir una temperatura más elevada para un segmento T_2 , pero con preferencia también para un segmento T_1). Existe también la posibilidad de añadir los aditivos y cargas de relleno adicionales, por ejemplo las pastas de color, a través de otros puntos de dosificación ya existentes, por ejemplo el 22 de la máquina 2 (no señalado por separado). Por el punto de dosificación 23 puede añadirse con ventaja el reticulante. Para ello es ventajoso bajar la temperatura de la masa fundida con el fin de reducir la reactividad del reticulante y, de este modo, alargar el tiempo disponible para la transformación (la temperatura del segmento T_4 baja, con ventaja también la temperatura del segmento T_3 baja). Mediante el tubo flexible calentable 24b o con una pieza de conexión similar y una bomba de masa fundida 24a o con otra unidad de acarreo se transfiere la masa polimérica fundida a una tercera máquina 3, por ejemplo otra máquina mezcladora, por ejemplo una extrusora de doble husillo, y se introduce en esta máquina 3 por la posición 33. Por el punto de dosificación 34 se introduce por ejemplo el componente acelerante. La extrusora de doble husillo está diseñada con ventaja de manera que pueda utilizarse como máquina desgasificadora. De este modo por ejemplo en el lugar representado puede liberarse toda la mezcla en una bóveda de vacío V a una presión de 175 mbares o menos de todos los gases que lleva incluidos. Después de la zona de vacío se halla en el husillo un blíster B (un sitio de obturación de la cámara de extrusión diseñada en especial en forma de hendidura circular, por ejemplo en forma de hendidura anular, que sirve en especial para ajustar la presión de la masa fundida que se procesa en la extrusora), que permite aumentar la presión en el siguiente segmento S. Con la regulación apropiada del número de revoluciones de la extrusora y de la unidad de acarreo posterior existente en la misma extrusora, por ejemplo con una bomba de masa fundida 37a, se genera una presión de 8 bares o más en el segmento S entre el blíster B y la bomba de masa fundida 37a. En este segmento S se introduce por el punto de dosificación 35 la mezcla de microglobos (los microglobos están inmersos en un líquido) y se incorporan por mezclado homogéneo a la masa polimérica dentro de la extrusora.

La mezcla de masa fundida resultante de ello se transporta con la unidad de acarreo (bomba de masa fundida 37a y una pieza de conexión 37b, por ejemplo un tubo flexible) a una boquilla 5. Una vez salida de la boquilla 5, es decir, después de la caída de la presión, los microglobos presentes en la mezcla se expanden de modo que se genera una masa polimérica espumada, en especial una masa autoadhesiva espumada S, que seguidamente se moldea, por ejemplo con una calandra de rodillos 4 para formar un producto en forma de banda.

Son también objeto de la invención las masas poliméricas espumadas casi libres de gases, en especial en forma de capas de masa polimérica o en forma de artículos moldeados espumados (de cualquier geometría), en los que la práctica totalidad de las cavidades huecas están revestidas con su propia vaina polimérica. Las capas de masa polimérica presentan en especial una estructura, como la que se ha descrito en el contexto de este documento; los artículos moldeados pueden fabricarse por ejemplo por inyección o por otro procedimiento similar. La fabricación de las capas de masa polimérica o de los artículos moldeados se efectúa en especial por el procedimiento de la invención.

Los productos de la invención se caracterizan por una gran ausencia de cavidades huecas de poro abierto, en especial de burbujas de aire ocluido, en las masas poliméricas espumadas de estos productos. Las capas de masa polimérica y los artículos moldeados de la invención presentan con ventaja una porción de cavidades huecas sin vaina polimérica propia, es decir, de cavernas de poro abierto, no superior al 2 % en volumen, en especial no superior al 0,5 % en volumen. De modo especialmente preferido, las capas de masa polimérica y los artículos moldeados de la invención están prácticamente libres de gases. Presentan en especial las densidades aparentes mencionadas previamente.

Los productos espumados de la invención, en especial las "transfer tapes" o las cintas adhesivas de tres capas, se destinan a un gran número de usos, por ejemplo en la industria de la construcción, en la industria electrónica, en el sector del bricolaje, en automoción, en la construcción de barcos, yates y ferrocarril, en los electrodomésticos, muebles y similares. Son aplicaciones ventajosas por ejemplo el pegado de listones y emblemas en los sectores recién mencionados, el pegado de perfiles de rigidez en ascensores, el pegado de componentes y productos en la industria solar, el pegado de marcos en los bienes de consumo electrónico, por ejemplo en televisores y similares, el pegado en la fabricación de letreros y señales.

Parte experimental

A menos que en un caso concreto se indique otra cosa o se deduzca otra cosa, los datos de los valores en el contexto de este documento y las preparaciones de las probetas y las mediciones se realizarán con arreglo a los métodos siguientes y en condiciones estándar (25°C, 101325 Pa).

I.1 Determinación de la densidad con el picnómetro

El principio de medición se basa en el desplazamiento del líquido que se halla dentro del picnómetro. Para ello se pesa en primer lugar el picnómetro vacío o bien lleno con el líquido y después se introduce el artículo a medir en el recipiente.

5 A partir de las diferencias de peso se calcula la densidad del artículo.

Si suponemos que

- m_0 es la masa del picnómetro vacío,
- 10 • m_1 es la masa del picnómetro lleno de agua,
- m_2 es la masa del picnómetro con el sólido,
- m_3 es la masa del picnómetro con el sólido, que se ha llenado con agua,
- ρ_w es la densidad del agua a la temperatura en cuestión,
- ρ_F es la densidad del sólido

15 entonces se tiene que la densidad del sólido es:

$$\rho_F = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)} \cdot \rho_w$$

20 Se realiza una triple determinación de cada muestra. Hay que tener en cuenta que en este proceso se obtienen densidades aparentes (en el caso de sólidos porosos, que están presentes en forma de espuma, la densidad se basa en el volumen, incluidas las cavidades de los poros).

1.2 Procedimiento rápido de determinación de la densidad por aplicación de la masa y el grosor de la capa

25 El peso específico o la densidad ρ de una masa autoadhesiva aplicada como recubrimiento se determina como cociente entre el peso por unidad de superficie y el correspondiente grosor de capa:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{MA}{d} \quad [\rho] = \frac{[kg]}{[m^2] \cdot [m]} = \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

30 MA = masa aplicada/peso por unidad de superficie (sin el peso del forro) en $[kg/m^2]$
d = grosor de capa (sin el grosor del forro) en $[m]$

35 En este procedimiento se obtiene también la densidad aparente. Esta determinación de la densidad es apropiada en especial para determinar la densidad total de los productos acabados, incluso de los formados por varias capas.

II. Determinación cuantitativa de la resistencia al cizallamiento: ensayo de cizallamiento estático SSZ

40 Se pega una probeta rectangular de dimensiones 13 mm x 20 mm de la cinta adhesiva por ambas caras a ensayar entre dos plaquitas de acero (50 mm x 25 mm x 2 mm; material según DIN EN 10088- 2, tipo 1, 4301, calidad superficial: 2R, laminado en frío y recocido brillante, rugosidad Ra 25 - 75 nm) de tal manera que la superficie pegada de la probeta con las dos plaquitas de acero sea en cada caso de 260 mm², las plaquitas están colocadas paralelas en sentido longitudinal de modo que la probeta se pegue en el centro de las mismas y las plaquitas de acero sobresalgan de la probeta por lados diferentes. A continuación se aplica una presión de compresión de 100 N/cm² durante 1 min. Después del tiempo de consolidación predeterminado (a menos que se indique otra cosa son 72 horas a temperatura ambiente) se cuelgan las probetas así preparadas en el lugar de medición del ensayo de cizallamiento por la zona de las plaquitas de acero que sobresale de la probeta, de modo que el sentido longitudinal de las plaquitas esté dirigido hacia abajo, y la zona de la otra plaquita que sobresale de la probeta se carga a una temperatura predeterminada con un peso elegido (las mediciones se realizan a temperatura ambiente y con una carga de 20 N así como a 70°C con una carga de 10 N; ver los datos en la tabla correspondiente). Clima de ensayo: condiciones estándar, humedad rel. del 50 %. Un cronómetro automático determina el tiempo que transcurre hasta el fallo de la probeta, expresado en min (la caída de la plaquita de acero sometida a la carga).

55 III. Resistencia al pelado (fuerza adhesiva) KK

Se pega una tira de la cinta (auto)adhesiva a ensayar de una anchura definida (estándar: 20 mm) sobre una plancha de acero esmerilado (acero inoxidable 302 según la norma ASTM A 666; 50 mm x 125 mm x 1,1 mm; superficie

recocida brillante; rugosidad superficial: 50 ± 25 nm desviación media aritmética de la línea de base) pasando sobre ella diez veces un rodillo de acero de 5 kg. Las cintas adhesivas por ambas se refuerzan por el reverso con una lámina de PVC rígido de 36 μ m de grosor. Se preparan en cada caso probetas idénticas y se someten a una medición inmediata o bien se guardan durante 3 días y se miden o bien se guardan durante 14 días y se miden.

Se fija en las mordazas del aparato la plancha preparada y se tracciona la tira adhesiva por su extremo libre en un dinamómetro desde un ángulo de pelado de 90° con una velocidad de separación de las mordazas de 300 mm/min en el sentido longitudinal de la banda adhesiva para arrancarla de la plancha. Se registra la fuerza necesaria para ello. Los resultados de la medición se expresan en N/cm (fuerza normalizada al tramo pegado que se haya soltado en cada caso) y se saca el promedio de tres mediciones. Todas las mediciones se realizan en un recinto climatizado a 23°C y una humedad relativa del aire del 50 %.

IV. Ensayo dinámico en el bloque en T

- Determinación de la resistencia de cintas adhesivas por ambas caras en dirección z

Se pegan entre sí procurando no incluir burbujas de aire las superficies opuestas a los nervios (25 mm x 25 mm) de las zonas de la base de dos perfiles de aluminio en forma de T con la cinta adhesiva por ambas caras a ensayar (recorte cuadrado, longitud del canto: 25 mm) y se presiona sobre ellas con una fuerza de 110 N durante 15 s.

Después de un tiempo de consolidación de 24 horas a temperatura ambiente se realiza el ensayo. Para ello las mordazas del dinamómetro traccionan los nervios del conjunto pegado que señalan hacia direcciones opuestas con el fin de separarlos con una velocidad de 300 mm/min (dirección de la tracción perpendicular a las superficies pegadas) y como resultado se registra la fuerza máxima medida.

V. Fuerza de cizallamiento dinámico

Se pega la cinta adhesiva por ambas caras a ensayar (tamaño de la probeta = 25 x 25 mm) entre dos planchas de acero, sin incluir burbujas de aire y se presiona con una fuerza de $0,1 \text{ kN/cm}^2$ durante 1 min. Se realiza el ensayo a temperatura ambiente de inmediato y también después de un tiempo de consolidación de 3 días. Para ello se tira de la probeta para separarla con una velocidad de aprox. 50 mm/min en dirección y y como resultado se registra la fuerza máxima medida.

VI. Ensayo dinámico de perfil (jig) en L

- Determinación de la fuerza de arrancado de cintas adhesivas por ambas caras

Se pega un ala de un ángulo de chapa de acero en forma de L con la probeta de cinta adhesiva por ambas caras a ensayar (recorte cuadrado, longitud de canto en cada caso: 25 mm) sobre una plancha de ensayo de ABS pulido y liso (ABS: copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), de modo que la cara de la cinta adhesiva a ensayar esté situada sobre la plancha de ensayo y la superficie pegada sea de 25 mm^2 . Sobre la unión pegada se coloca un pisón de acero para consolidarla que equivale a una presión de 60 N durante 5 s.

Después de un tiempo de consolidación de 24 horas a temperatura ambiente se coloca el ángulo de chapa de acero en un dinamómetro que lo separa de la plancha de ensayo con una velocidad de separación de las mordazas de 200 mm/min y como resultado se indica la fuerza máxima medida.

VII. Temperatura de transición vítrea estática T_g

La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza por calorimetría diferencial dinámica con arreglo a la norma DIN 53765. Los datos relativos a la temperatura de transición vítrea T_g se refiere a al valor de la temperatura de conversión en vidrio según la norma DIN 53765, 1994-03, a menos que en un caso individual se indique lo contrario.

VIII. Pesos moleculares

La determinación del peso molecular medio M_w y de la polidispersidad D se realiza por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC). Como eluyente se emplea THF con un 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realiza a 25°C . Como columna previa se emplea PSS-SDV, 5 μ m, 103 Å (10-7 m), diámetro interior: 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplean las columnas PSS-SDV, 5 μ m, 103 Å (10-7 m), 105 Å (10-5 m) y 106 Å (10-4 m) en cada caso con un diámetro interior de 8,0 mm x 300 mm. La concentración de la muestra es de 4 g/l y el caudal de 1,0 ml por minuto. La medición se realiza empleando como patrón el PMMA.

IX. Contenido de sólidos

El contenido de sólidos es un índice de la porción de componente no evaporables dentro de una solución polimérica. Se determina por gravimetría, para ello se pesa la solución, se mantiene en una estufa a 120°C durante 2 horas para evaporar los componentes evaporables y se pesa de nuevo el residuo.

5 X. Valor K (según FIKENTSCHER)

El valor K es indicativo del tamaño molecular medio de las sustancias poliméricas elevadas. Para la medición se preparan soluciones del polímero al uno por ciento en tolueno (1 g / 100 ml) y se determinan sus viscosidades cinemáticas con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de normalizada con respecto a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual puede calcularse el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8, 381 y sig., 1967).

XI. Determinación de la rugosidad superficial

15 El sistema PRIMOS está formado por una unidad de iluminación y una unidad de recepción. El foco de iluminación proyecta líneas sobre la superficie mediante un proyecto digital de microespejo. Estas líneas paralelas proyectadas se desvían o se modulan en la estructura de la superficie.

20 Para registrar estas líneas moduladas se utiliza una cámara CCD colocada en un ángulo determinado, llamado ángulo de triangulación.

tamaño del campo de medición: 14,5x23,4 mm²
 longitud de perfil: 20,0 mm
 rugosidad de la superficie: 1,0 mm desde la orilla (Xm = 21,4 mm; Ym = 12,5 mm)
 25 filtración: filtro polinómico de 3^{er} orden

Los aparatos de medición correspondientes pueden adquirirse entre otros de la empresa GFMesstechnik GmbH de Teltow (Alemania).

30 Materias primas empleadas

compuesto químico	nombre comercial	fabricante	nº CAS
peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo)	Perkadox 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo 64	DuPont	78-67-1
2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo 67	DuPont	13472-08-7
tetraglicidiléter de pentaeritrita	Polypox R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	Uvacure 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
trietilenotetraamina	Epikure 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
microglobos (MB) (microesferas no expandidas secas, diámetro 9-15 mm, temperatura inicio expansión: 106-111 °C, densidad TMA = 25 kg/m ³)	Expancel 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
resina terpeno-fenólica (punto de reblandecimiento: 110°C; M _w = 500-800 g/mol; D = 1,50)	Dertophene T110	DRT resins	25359-84-6
aminoetoxilato de alquilo de coco	Ethomeen C/25	Akzo Nobel	61791-14-8
bis(difenil-fosfato) de resorcina	Reofos RDP	Chemtura	57583-54-7
dispersión acuosa de negro de humo (preparación pigmentada orgánica acuosa, sin disolventes)	Levanyl Schwarz NLF (Levanyl negro NLF)	Lanxess	
acrilato de n-butilo	acrilato de n-butilo	Rohm & Haas	141-32-2
ácido acrílico	ácido acrílico puro	BASF	79-10-7
n-tert-buti-acrilamida		Linz Chemie	107-58-4
acrilato de 2-etilhexilo		Brenntag	103-11-7
metacrilato de 2-etilhexilo	Bisomer HEMA	Cognis	868-77-9
acrilato de metilo		BASF	96-33-3
anhídrido maleico	MSA	Condea-Huntsman	96-33-3

Obtención del polímero base Ac 1

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 54,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 20,0 kg de acrilato de metilo, 5,6 kg de ácido acrílico y 53,3 kg de una mezcla de acetona e isopropanol (94:6). Después de hacer burbujear gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se le añaden 40 g de Vazo 67, disueltos en 400 g de acetona. A continuación se calienta el reactor sobre un baño de calentamiento exterior a 75°C y se continúa la reacción a esta temperatura exterior constante. Pasada 1 h se añaden de nuevo 40 g de Vazo 67, disueltos en 400 g de acetona y después de 4 h se diluye con 10 kg de una mezcla de acetona e isopropanol (94:6).

Después de 5 h y después de 7 h se realiza en cada caso una reiniciación con 120 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en cada caso en 400 g de acetona. Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría el polímero a temperatura ambiente. El producto presenta un contenido de sólidos del 55,9 % y se seca. El poliacrilato resultante tiene un valor K de 58,8, un peso molecular medio $M_w = 746.000$ g/mol, una polidispersidad $D (M_w/M_n) = 8,9$ y una temperatura de transición vítrea estática $T_g = -35,6^\circ\text{C}$.

Obtención del polímero base Ac 2

En un reactor convencional de polimerización por radicales se introducen 30,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67,0 kg de acrilato de butilo, 3,0 kg de ácido acrílico y 66,7 kg de una mezcla de acetona e isopropanol (94:6). Después de hacer burbujear gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se le añaden 50 g de Vazo 67, disueltos en 500 g de acetona. A continuación se calienta el reactor sobre un baño de calentamiento exterior a 70°C y se continúa la reacción a esta temperatura exterior constante. Pasada 1 h se añaden de nuevo 50 g de Vazo 67, disueltos en 500 g de acetona y después de 2 h se diluye con 10 kg de una mezcla de acetona e isopropanol (94:6). Después de 5,5 h se añaden 150 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona; después de 6 h y 30 min se diluye de nuevo con 10 kg de una mezcla de acetona e isopropanol (96:4). Después de 7 h se añaden otros 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona y se ajusta la temperatura del baño de calentamiento a 60°C.

Después de un período de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría el polímero a temperatura ambiente. El producto presenta un contenido de sólidos del 50,2 % y se seca. El poliacrilato resultante tiene un valor K de 75,2, un peso molecular medio $M_w = 1\,370\,000$ g/mol y una temperatura de transición vítrea estática $T_g = -38,0^\circ\text{C}$.

Autoadhesivo de poliacrilato (PAHK)

En un reactor convencional de vidrio de 100 l para la polimerización por radicales se introducen 4,8 kg de ácido acrílico, 11,6 kg de acrilato de butilo, 23,6 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 26,7 kg de una mezcla de acetona y bencina 60/95 (1:1). Después de hacer burbujear gas nitrógeno a través de la mezcla con agitación durante 45 minutos se calienta el reactor a 58°C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el reactor sobre un baño de calentamiento exterior a 75°C y se continúa la reacción a esta temperatura exterior constante. Pasada 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Después de 4 h y después de 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla de acetona y bencina 60/95 (1:1). Para reducir los iniciadores residuales se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. A continuación se mezcla el poliacrilato con un 0,2 % en peso de Uvacure[®] 1500, se diluye con acetona hasta un contenido de sólidos del 30 % y después con esta solución se aplica un recubrimiento sobre una lámina antiadhesiva siliconada (poliéster de 50 μm) o sobre una lámina de PET mordentada de 23 μm de grosor (velocidad de aplicación del recubrimiento: 2,5 m/min, túnel de secado: 15 m, temperaturas en la zona 1: 40°C, zona 2: 70°C, zona 3: 95°C, zona 4: 105°C). La cantidad de masa aplicada como recubrimiento es de 50 g/m².

Fabricación de mezclas de microglobos

Se introducen los microglobos en un recipiente, en el que se ha depositado previamente un componente líquido (dispersante) según los datos de detallados en los distintos ejemplos. Se agita la mezcla en una máquina agitadora planetaria de la empresa pc-laborsystem con una presión de 5 mbares y un número de revoluciones de 600 rpm durante 30 min.

Fabricación de la masa espumada

La espumación se realiza en una planta piloto, que corresponde a la representación de la figura 2.

Se funde el polímero base en cuestión K (Ac 1 o Ac 2; ver las tablas) en una extrusora de alimentación 1 (extrusora monohusillo de transporte de la empresa TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y con esta máquina se transporta como masa polimérica fundida a través de un tubo flexible calentable 11 hasta una extrusora de rodillos planetarios 2 de la empresa Entex (Bochum) (se emplea en especial una extrusora de rodillos planetarios (PWE) formado por cuatro módulos cuya temperatura puede regularse con independencia de los demás: T_1 , T_2 , T_3 , T_4). A través del orificio de dosificación 22 se añade ahora la resina fundida. Existe también la posibilidad de agregar otros aditivos y cargas de relleno, p. ej. pastas de color, a través de otros puntos de dosificación existentes. Por el punto 23 se añade el reticulante. Se mezclan todos los componentes para formar una masa polimérica fundida homogénea.

Con la bomba de masa fundida 24a y un tubo flexible calentable 24b se trasvasa la masa polimérica fundida a una extrusora de doble husillo 3 (de la empresa Berstorf) (posición de adición: 33). Por la posición 34 se añade el componente acelerante. A continuación se libera la totalidad de la mezcla de todos los gases que pudiera llevar ocluidos en una bóveda de vacío V con una presión de 175 mbares (criterio a cumplir para la ausencia de gases, ver más arriba). Después de la zona de vacío se halla en el husillo un blíster b, que permite que la presión aumente en siguiente segmento S. Con la apropiada regulación del número de revoluciones de la extrusora y de la bomba de masa fundida 37a, en el segmento S entre el blíster B y la bomba de masa fundida 37a se genera una presión superior a 8 bares, por el punto de dosificación 35 se introduce la mezcla de microglobos (los microglobos se hallan inmersión en el auxiliar de dispersión según los datos de las series de ensayo) y se incorporan a la mezcla previa mediante un elemento mezclador, que genera una mezcla homogénea. La mezcla de masa fundida resultante se transporta hasta la boquilla 5.

Al salir de la boquilla 5, es decir, después de la caída de presión, los microglobos incorporados se expanden; con la caída de presión tiene lugar un enfriamiento de poco cizallamiento, en especial sin cizallamiento, de la masa polimérica. Se obtiene una masa autoadhesiva espumada S, que se moldea seguidamente en forma de banda mediante una calandra de rodillos 4.

Ejemplos

Serie experimental 1: variación de la cantidad de microglobos

Auxiliar de dispersión: Ethomeen C/25

muestra				A	B	C
componentes	Ac 1			68,7	67,0	65,9
	Dertophene T110			28,3	28,3	28,3
	Expancel 051 DU 40			0,7	1,5	2,0
	Ethomeen C/25		[% en peso]	0,84	1,80	2,40
	Levanyl N-LF			0,5	0,5	0,5
	Polypox R16			0,139	0,139	0,139
	Epikure 925			0,144	0,144	0,144
	Reofos RDP			0,66	0,66	0,66
estructura	grosor		[μm]	1092	1158	1091
	densidad (1.2)		[kg/m^3]	944	811	770
prestaciones	SSZ (II)	t. amb. 20 N	[min]	1665	940	1016
		70°C 10 N		31	17	20
	resistencia al pelado (III)	inmediato	[N/cm]	23,4 A	19,9 A	18,3 A
		3 d		38,4 A	33,9 A	30,6 A
		14 d		35,1 A	30,9 A	29,9 A
	ensayo din. bloque T (IV)	24 h t. amb.	[N/cm ²]	131,6 A	134,1 A	124,2 A

Serie experimental 2: variación de la cantidad de resina

Auxiliar de dispersión: Ethomeen C/25

muestra				C	D	E	F
componentes	Ac 1			65,9	63,1	63,1	63,1
	Dertophene T110			28,3	31,0	35,0	38,0
	Expancel 051 DU 40			2,0	2,0	2,0	2,0
	Ethomeen C/25		[% en peso]	2,45	2,45	2,45	2,45
	Levanyl N-LF			0,5	0,5	0,5	0,5
	Polypox R16			0,139	0,139	0,139	0,139
	Epikure 925			0,144	0,144	0,144	0,144
	Reofos RDP			0,66	0,66	0,66	0,66

muestra				C	D	E	F
estructura	grosor densidad (1.2)		[μm] [kg/m^3]	1091 770	1109 753	1123 744	1130 752
prestaciones	SSZ (II)	t. amb. 20 N	[min]	1016 20	1275 28	1753 39	3309 31
	resistencia al pelado (III)	70°C 10 N inmediato	[N/cm]	18,3 A 30,6 A	24,5 A 33,4 A	31,0 A 43,1 A	36,5 A 48,2 A
		3 d		29,9 A	35,1 A	42,7 A	49,2 A
	ensayo din. bloque T (IV)	14 d 24 h t. amb.	[N/cm ²]	124,2 A	123,2 A	137,2 A	140,0 A

Serie experimental 3: densidad constante

Auxiliar de dispersión: Reofos RDP

5

muestra				G	H
componentes	Ac 1			69,6	65,5
	Dertophene T110			28,3	28,3
	Expancel 051 DU 40			0,7	2,0
	Levanyl N-LF		[% en peso]	0,5	0,5
	Polypox R16			0,139	0,139
	Epikure 925			0,144	0,144
	Reofos RDP			0,66	3,40
estructura	grosor densidad (1.2)		[μm] [kg/m^3]	1105 780	1100 775
prestaciones	SSZ (II)	t. amb. 20 N	[min]	468	347
		70°C 10 N		47	53
	resistencia al pelado (III)	inmediato	[N/cm]	19,0 A	17,3 A
		3 d		34,2 A	29,7 A
	ensayo din. perfil L (VI)	24 h t. amb.	[N/cm]	114,2	116,3
	ensayo din. bloque T (IV)	24 h t. amb.	[N/cm ²]	95,3 A	123,5 A
	fuerza cizallam. din. (V)	inmediato	[N/cm ²]	77,4	91,2
		3 d		88,3	108,4

Serie experimental 4: densidad constante

Auxiliar de dispersión: Ethomeen C/25 y/o Reofos RDP

10

muestra				G	C
componentes	Ac 1			69,6	65,9
	Dertophene T110			28,3	28,3
	Expancel 051 DU 40			0,7	2,0
	Ethomeen C/25		[% en peso]	---	2,40
	Levanyl N-LF			0,5	0,5
	Polypox R16			0,139	0,139
	Epikure 925			0,144	0,144
	Reofos RDP			0,66	0,66
estructura	grosor densidad (1.2)		[μm] [kg/m^3]	1105 780	1091 770
prestaciones	SSZ (II)	t. amb. 20 N	[min]	468	347
		70°C 10 N		47	53
	resistencia al pelado (III)	inmediato	[N/cm]	19,0 A	18,3 A
		3 d		34,2 A	30,6 A
	ensayo din. perfil L (VI)	24 h t. amb.	[N/cm]	114,2	116,3
	ensayo din. bloque T (IV)	24 h t. amb.	[N/cm ²]	95,3 A	124,2 A
	fuerza cizallam. din. (V)	inmediato	[N/cm ²]	77,4	91,2
		3 d		88,3	108,4

Serie experimental 5

Auxiliar de dispersión: Levanyl N-LF

15

Antes de la medición se lamina sobre ambas caras de la muestra el autoadhesivo de poliácido PAHK

muestra				I
componentes	Ac 2 Expancel 051 DU 40 Levanyl N-LF Polypox R16 Epikure 925 Reofos RDP		[% en peso]	94,4 2,0 2,76 0,222 0,144 0,48
estructura	grosor densidad (1.2)		[μm] [kg/m^3]	1734 680
prestaciones	SSZ (II) resistencia al pelado (III) ensayo din. bloque T (IV)	t. amb. 10 N 70°C 5 N inmediato 3 d 24 h t. amb.	[min] [N/cm] [N/cm ²]	3147 2954 21,0 A 64,3 K 47,0 A

Serie experimental 6

5 Auxiliar de dispersión: Ethomeen C/25

Antes de la medición se lamina sobre ambas caras de la muestra el autoadhesivo de poliácrlato PAHK

muestra				J	K	L
componentes	Ac 2 Expancel 051 DU 40 Ethomeen C/25 Levanyl N-LF Polypox R16 Epikure 925 Reofos RDP		[% en peso]	93,7 2,0 2,45 1,0 0,222 0,144 0,48	91,4 3,0 3,67 1,1 0,222 0,144 0,48	86,9 5,0 6,11 1,1 0,222 0,144 0,48
estructura	grosor densidad (1.2)		[μm] [kg/m^3]	1030 828	1030 740	870 654
prestaciones	SSZ (II) resistencia al pelado (III) ensayo din. bloque T (IV)	t. amb. 20 N 70°C 10 N inmediato 3 d 14 d 24 h t. amb.	[min] [N/cm] [N/cm ²]	3074 1277 17,0 A 35,4 A 35,0 A 52,2 A	4273 589 17,8 A 30,6 A 33,4 A 43,1 A	3162 263 18,2 A 26,1 A 28,5 A 38,6 A

- 10 Las series experimentales anteriores demuestran las excelentes propiedades de los productos fabricados según la invención.

15 En la figura 3 se representa una toma fotográfica realizada con el microscopio electrónico de barrido que corresponde a un corte realizado a través de un producto comercial espumado con microglobos (izquierda) y a un corte realizado en un producto fabricado según el ejemplo G de la presente invención (derecha). Se constata que el producto de la invención presenta exclusivamente cavernas de microglobos expandidos. La distribución de tamaños de caverna es estrecha. Las superficies negras son las cavernas cortadas cuando se realiza el corte y también microglobos que sobresalen sobre la superficie. El color de los microglobos se debe a su posición dentro de la matriz polimérica.

20 Se constata en el ejemplo comparativo comercial que, aparte de las cavernas de microglobos, aparecen otras cavernas de formación menos regular en cantidad considerable. En este caso se trata de burbujas de aire atrapado.

Lista de signos de referencia

- 25 1 primera máquina (máquina de alimentación), p. ej. extrusora monohusillo
11 pieza de conexión calentable, p. ej. tubo flexible o tubo rígido
2 segunda máquina (máquina mezcladora), p. ej. extrusora de doble husillo o extrusora de rodillos planetarios
21 zona de mezclado de temperatura regulable
30 22 orificio de adición
23 orificio de dosificación
24 máquina de acarreo

- 24a unidad de transporte, en especial bomba de masa fundida
- 24b pieza de conexión calentable, p. ej. tubo flexible o tubo rígido
- 3 tercera máquina (máquina mezcladora), p. ej. extrusora de doble husillo o extrusora de rodillos planetarios
- 31 zona de mezclado de temperatura regulable
- 5 32 zona de mezclado de temperatura regulable / zona de calentamiento
- 33 orificio de adición
- 34, 35 orificio de dosificación
- 36 cierre mecánico
- 37 máquina de acarreo
- 10 37a unidad de transporte, en especial bomba de masa fundida
- 37b pieza de conexión calentable, p. ej. tubo flexible o tubo rígido
- 4 máquina de rodillos, p. ej. calandra de rodillos
- 41, 42, 42 rodillos de la máquina
- 44 material soporte
- 15 T₁, T₂, T₃, T₄ módulos de la máquina mezcladora, cuya temperatura puede regularse con independencia entre sí
- B zona de estrangulamiento, en especial blíster
- S segmento de máquina mezcladora para la adición de los microglobos
- V bóveda de vacío
- 5 boquilla
- 20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una masa polimérica espumable empleando microesferas huecas expandibles, caracterizado porque dicho procedimiento empieza con dos tramos separados, en los que

- se emplean microesferas huecas expandibles solamente en uno de los dos tramos separados del proceso;
- en un primer tramo de proceso se mezclan y se desgasifican las primeras materias de partida, a las que pertenecen por lo menos una parte predominante del o de los polímeros a emplear, generándose una mezcla previa;
- en un segundo tramo de proceso se desgasifican las segundas materias de partida, a las que pertenecen las microesferas huecas a emplear,
- se somete esta mezcla previa a una presión tal que la combinación de esta presión con la temperatura de la mezcla previa se sitúe por debajo de la combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear y
- después se añaden las materias de partida tratadas en el segundo tramo de proceso a la mezcla previa preparada en el primer tramo de proceso, con ello se indica la confluencia del primer tramo de proceso y el segundo tramo de proceso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la desgasificación de por lo menos las microesferas huecas expandibles se realiza en el segundo tramo de proceso sin aplicar una depresión, a saber, por impregnación de las microesferas huecas expandibles en un líquido, con preferencia en un aceite.

3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la mezcla previa en el momento de añadir las segundas materias de partida es tan elevada que combinada con la presión ambiental podría desencadenar la expansión de las microesferas huecas expandibles.

4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la adición de las segundas materias de partida a la mezcla previa con sobrepresión se alcanza una combinación subcrítica de presión y temperatura, es decir, un combinación tal que se sitúa por debajo de la combinación crítica de presión y temperatura para el desencadenamiento de la expansión de las microesferas huecas a emplear y se mantiene por lo menos durante un tiempo suficiente para que se logre una distribución homogénea de las demás materias de partida dentro de la mezcla previa.

5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el mezclado de la mezcla previa con las microesferas huecas se efectúa en una primera máquina mezcladora, con preferencia en una extrusora provista de una boquilla en su extremo, manteniéndose la combinación subcrítica de presión y temperatura hasta el momento de la salida de la máquina mezcladora, de modo que la expansión de las microesferas huecas no se inicie hasta que hayan salido de la máquina mezcladora.

6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el segundo tramo de proceso se suspenden las demás materias de partida en un líquido.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el líquido, en el que se suspenden las materias de partida del segundo ramo del proceso, se elige de tal manera que en ninguna de las combinaciones de presión y temperatura que se producen después de la confluencia del segundo tramo del proceso con el primer tramo del proceso pueda producir la formación de burbujas de gas dentro de la masa polimérica.

8. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como materias de partida de la masa polimérica se emplean sobre todo poliácrilatos, poliolefinas, cauchos naturales y/o cauchos sintéticos, cuyos pesos moleculares ponderales medios M_w son superiores a 500 000 g/mol, con preferencia superiores a 600 000 g/mol, con preferencia especial superiores a 700 000 g/mol.

9. Procedimiento de espumación de una masa polimérica espumables después de la fabricación de una masa polimérica espumable según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la expansión de las microesferas huecas se lleva a cabo después del mezclado, con preferencia con enfriamiento simultáneo de la masa polimérica.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque una vez realizada la expansión de las microesferas huecas se moldea la masa polimérica en una máquina de rodillos para generar un producto en forma de capa.

11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque la masa polimérica se reticula, por lo menos en su mayor parte después de la expansión, con preferencia en su mayor parte después de su moldeo como capa.

12. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 9, 10 ú 11, caracterizado porque la reticulación se alcanza mediante un reticulante activable térmicamente, evitando en especial el uso de rayos UV y/o de haces de electrones.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque como reticulante activable térmicamente se emplean isocianatos, epóxidos en combinación con acelerantes de tipo amina y/o derivados de ciclohexilo epoxidados.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con él se fabrica una masa polimérica espumada, por lo menos casi libre de gases, que tiene una pegajosidad permanente.
- 15 15. Masa polimérica espumada que contiene microesferas huecas expandibles, en especial que puede obtenerse por uno de los procedimientos anteriores, caracterizada porque la porción de cavernas sin vaina polimérica propia no supera el 2 % en volumen, con preferencia no supera el 0,5 % en volumen.

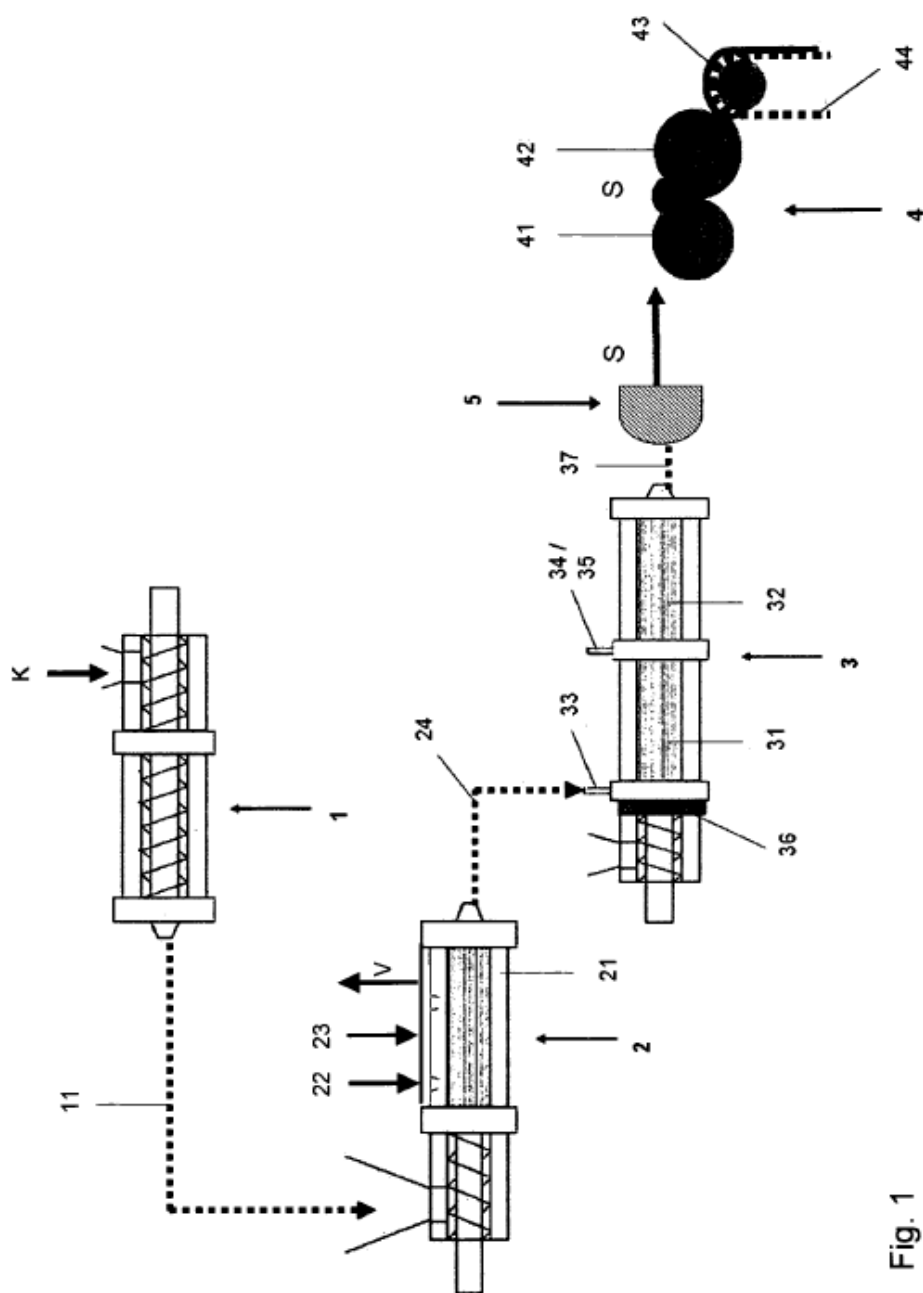


Fig. 1

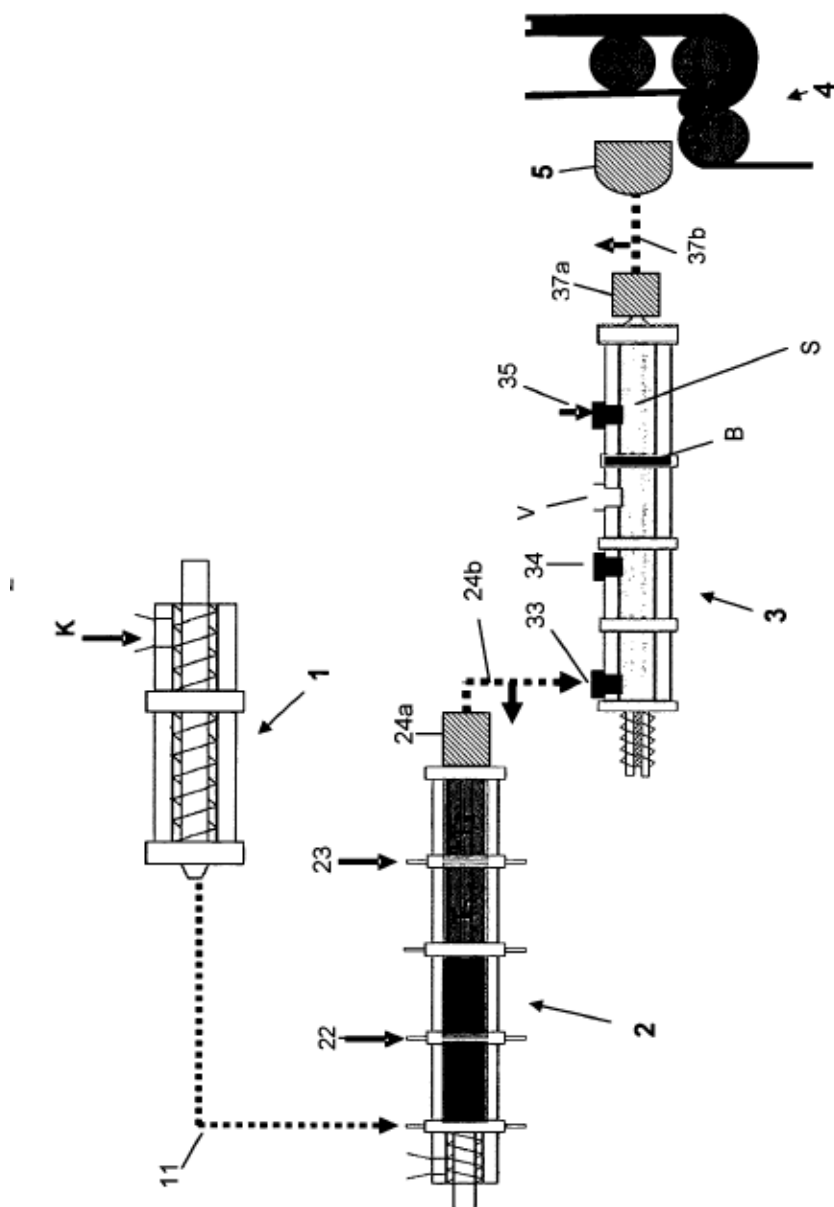


Fig. 2

