

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 880**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/26** (2006.01)

**C09J 133/00** (2006.01)

**C09J 7/02** (2006.01)

**B41N 6/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2013 PCT/EP2013/062249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001096**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2013 E 13728738 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2867321**

54 Título: **Masa adhesiva sensible a la presión para el pegado de clichés de impresión sobre cilindros de impresión**

30 Prioridad:  
**27.06.2012 DE 102012211075**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.04.2017**

73 Titular/es:  
**TESA SE (100.0%)  
Hugo-Kirchberg-Strasse 1  
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:  
**ELLRINGMANN, KAI y  
KERBER, KRISTIN**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 609 880 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

Masa adhesiva sensible a la presión para el pegado de clichés de impresión sobre cilindros de impresión

5 La invención se refiere a una masa adhesiva sensible a la presión a base de un polímero que puede obtenerse mediante copolimerización de monómeros de ácido (met)acrílico y al uso de una masa adhesiva sensible a la presión de este tipo para el pegado de planchas de impresión flexibles.

10 En la industria de la impresión se conocen diferentes procedimientos para transferir motivos por medio de modelos de impresión sobre por ejemplo papel o láminas. Una posibilidad consiste en la denominada impresión flexográfica.

En el procedimiento de impresión flexográfica se pegan planchas de impresión flexibles (también denominadas clichés) sobre cilindros de impresión o manguitos de impresión (estos últimos se denominan también manguitos). Los clichés de este tipo se componen, por ejemplo, de una lámina de poli(tereftalato de etileno) (lámina de PET) sobre la que está aplicada una capa de un fotopolímero, en la que el relieve de impresión adecuado puede ser introducido por la exposición de los elementos de impresión y posterior lavado de los elementos no de impresión. El pegado del cliché sobre el cilindro de impresión o el manguito de impresión tiene lugar entonces por medio de la lámina de PET. Para el pegado se emplean por regla general cintas adhesivas sensibles a la presión de doble cara, en las que se imponen requisitos muy estrictos. Para el proceso de impresión, la cinta adhesiva sensible a la presión debe presentar una determinada dureza, pero también una determinada elasticidad. Estas propiedades se deben ajustar de forma muy precisa con el fin de que la imagen impresa generada proporcione el resultado deseado de acuerdo con los requisitos. Estrictos requisitos son igualmente impuestos sobre la masa adhesiva sensible a la presión, puesto que la fuerza adhesiva debería igualmente ser suficiente para que la plancha de impresión no se separe de la cinta adhesiva sensible a la presión de doble cara, o la cinta adhesiva sensible a la presión del cilindro o manguito. Esto debe ser así incluso a temperaturas elevadas de 40 a 60°C y a velocidades de impresión más altas. Además de esta propiedad, sin embargo, la masa adhesiva sensible a la presión también debe poseer propiedades de adhesión reversibles, para permitir que las planchas de impresión puedan separarse de nuevo después de los procesos de impresión (a este respecto, la unión adhesiva entre la cinta adhesiva sensible a la presión y el cilindro de impresión o manguito de impresión, y también la unión al cliché, debe ser capaz de separarse sin dejar residuos, a fin de garantizar que ambos componentes puedan ser reutilizados). Esta capacidad de separación también debe darse después de un pegado durante un período más largo (hasta 6 meses). Es deseable, además, para que sea posible retirar la cinta adhesiva sensible a la presión y, especialmente, la plancha de impresión sin destrucción de la misma, y también sin gran aplicación de fuerza, puesto que en general las planchas de impresión se utilizan varias veces. Además, no deben quedar residuos sobre la plancha de impresión y en el cilindro o manguito. En resumen, por lo tanto, se imponen requisitos muy exigentes en las cintas adhesivas sensibles a la presión de doble cara adecuadas para este uso.

La capacidad de volver a desprenderse libre de residuos es un problema, especialmente en el caso de sustratos polares, tales como por ejemplo acero, puesto que en este caso se ha encontrado que las fuerzas adhesivas aumentan considerablemente en el transcurso del tiempo. En el marco de este documento, en relación a las superficies, los términos "polar" y "de alta energía", es decir, con una alta energía superficial (OFE), se equiparan, como lo son los términos "no polar" y "de baja energía", ya que este modelo simplificado se ha establecido en la práctica. Detrás de esto se encuentra el conocimiento de que las fuerzas dipolo polares son relativamente fuertes en relación con las denominadas interacciones "dispersas" o no polares, que se construyen sin la participación de dipolos moleculares permanentes. La base de este modelo de energía interfacial y las interacciones interfaciales es la idea que los componentes polares interactúan solamente con componentes polares y componentes no polares solamente con componentes no polares.

Esta energía y sus componentes se miden frecuentemente mediante la medición de los ángulos de contacto estáticos de diferentes líquidos de prueba. A las tensiones superficiales de estos líquidos son asignadas partes polares y no polares. De los ángulos de contacto observados entre las gotitas y la superficie de prueba, se determinan las partes polares y no polares de la energía superficial de la superficie de prueba. Esto se puede realizar, por ejemplo, de acuerdo con el modelo OWKR. Un método alternativo habitual industrialmente es la determinación por medio de tintas de prueba de acuerdo con la norma DIN ISO 8296.

55 Como masas adhesivas sensibles a la presión se tienen en cuenta aquellos a base de caucho natural, tal como se documenta por ejemplo en el documento EP 760 389 A. Para el fin de uso mencionado, sin embargo, se emplean cintas adhesivas sensibles a la presión a base de poliacrilato.

60 De este modo, por ejemplo el documento WO 03/057497 A (EP-A-1 302 521 y EP-A-2 116 586) describe una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato a base de copolímero en bloque para el fin de aplicación mencionado. El documento WO 2004/067661 A divulga una cinta adhesiva sensible a la presión con una masa adhesiva sensible a la presión a base de un monómero acrílico blando ( $T_G < -20\text{ °C}$ ) de al menos el 49,5 % en peso de un monómero de éster de ácido (met)acrílico, cíclico o lineal, duro ( $T_G \geq 30\text{ °C}$ ) y al menos el 10% en peso de monómeros de éster de ácido (met)acrílico duros funcionalizados ( $T_G \geq 30\text{ °C}$ ), produciéndose la masa adhesiva sensible a la presión en un procedimiento de dos etapas.

Una desventaja adicional de muchas masas adhesivas sensibles a la presión conocidas por el estado de la técnica para el pegado de clichés de impresión se manifiesta especialmente cuando los clichés de impresión pegados deben limpiarse para eliminar la tinta de impresión. Esto se provoca normalmente por que los disolventes, que también sirven como disolventes para las tintas en sí, se emplean en grandes cantidades para el lavado y la eliminación de las tintas de los clichés. Inevitablemente, a este respecto, sin embargo, hay fuga por debajo de los bordes del pegado del cliché en la cinta adhesiva sensible a la presión, y los bordes de la cinta adhesiva en el cilindro de impresión o manguito de impresión. En este sentido se produce un desprendimiento del pegado (del cliché a la cinta adhesiva y de la cinta adhesiva al cilindro o manguito), puesto que las masas adhesivas de la cinta adhesiva sensible a la presión pierden la adhesión necesaria. Los cantos levantados generados como resultado ("banderas") evitan procesos de impresión adicionales por que untan la tinta de impresión, si no hay, de hecho, problemas mecánicos con las banderas en el aparato de impresión y por lo tanto interrupciones del sistema. En la práctica, por lo tanto, los pegados en los clichés de impresión, que se montaron con masas adhesivas de acuerdo con el estado de la técnica, tienen que ser protegidas del disolvente mediante sellado de los bordes respectivos con cintas adhesivas sensibles a la presión de una sola cara o con adhesivos líquidos o adhesivos termofusibles.

Este proceso de sellado adicional significa un gasto extra considerable, y existe el riesgo de dañar los caros clichés de impresión durante el desmontaje, en particular cuando se usan adhesivos líquidos o adhesivos termofusibles.

El documento EP 2 226 372 A1 divulga una masa adhesiva sensible a la presión a base de acrilato para el pegado de clichés de impresión a cilindros o manguitos que tienen un alto porcentaje de ácido acrílico de entre el 8 y el 15% en peso. Otros monómeros son ésteres de ácido acrílico lineales y ramificados, que se encuentran en una relación definida uno con respecto a otro. Mediante una masa adhesiva de este tipo, los requisitos en términos de comportamiento de elevación de cantos y resistencia a los disolventes se cumplen muy bien. Las masas adhesivas sensibles a la presión con un alto porcentaje de ácido acrílico, sin embargo, tienden a un fuerte aumento del desprendimiento sobre sustratos polares, tales como por ejemplo acero, del que se componen con frecuencia los cilindros de impresión. Este problema también surge con la masa adhesiva del documento EP 2 226 372 A1, particularmente cuando se emplea en el lado de la cinta adhesiva que está dirigido al cilindro de impresión o manguito de impresión. El desmontaje de tales adhesivos de tales sustratos, por lo tanto, está relacionado con problemas; surgen muy altas fuerzas de desmontaje, y la cinta adhesiva empleada se puede fracturar o quedan residuos en el sustrato.

Sobre el ajuste de propiedades de adhesión sensibles a la presión para determinados fines de aplicación, la composición del componente de polímero tiene una influencia sustancial. En el estado de la técnica existen una serie de aplicaciones conocidas que divulgan masas adhesivas sensibles a la presión a base de acrilato en las que se puede seleccionar del grupo de monómeros originales compuestos, entre otros, de monómeros acrílicos duros, acrilato de estearilo, amidas N-alquilsustituídas, tales como N-terc-butilacrilamida y ácido acrílico, así como en el documento DE 10 2004 002 279 A1, el documento DE 103 10 722 A1, el documento 103 12 031 A1 o también el documento DE 10 2008 023 758 A1. Mientras que los documentos mencionados en primer lugar divulgan masas adhesivas sensibles a la presión para otros ámbitos de aplicación, el documento DE 10 2008 023 758 A1 está dirigido a una aplicación comparable con el del presente documento.

Ninguno de los documentos citados, sin embargo, divulga una masa adhesiva sensible a la presión a base de una mezcla monomérica que corresponde concretamente a la composición de los monómeros expuestos anteriormente, menos aún en relaciones las designadas mencionadas en concreto uno con respecto a otro. Ventajas que surgen para una masa adhesiva sensible a la presión de este tipo, también en relación a la masa del documento DE 10 2008 023 758 A1 - especialmente en relación al pegado de clichés de impresión a sustratos polares, por lo tanto, no puede inferirse de ninguno de los documentos indicados, ni siquiera en combinación entre sí.

Es objetivo de la presente invención ofrecer una masa adhesiva sensible a la presión que también, bajo la influencia de disolventes, garantice un pegado adecuado y seguro sobre el material común en la impresión flexográfica tal como en particular sobre PET (poli(tereftalato de etileno)), pero, no obstante, puede volver a desprenderse también después de un tiempo más largo también de sustratos muy polares – tales como por ejemplo las superficies de cilindros de impresión de acero o las superficies de superficies de plástico polares de determinados manguitos de impresión. La masa adhesiva sensible a la presión será adecuada preferentemente en particular para el pegado seguro de clichés de impresión; garantizándose para una cinta adhesiva con la masa adhesiva sensible a la presión la estabilidad de la unión por cinta adhesiva, en particular el anclaje seguro de la masa adhesiva sensible a la presión sobre soportes de espuma – tales como espumas poliolfélicas.

Se descubrió que era especialmente ventajosa para la solución del objetivo mencionado, una masa adhesiva sensible a la presión, que comprende al menos un componente de polímero a base de una mezcla monomérica, conteniendo la mezcla monomérica al menos los siguientes monómeros:

i.a) del 50 - 89,5 % en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico con la siguiente fórmula:



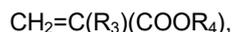
en la que

$R_1 = H$  y  $R_2$  es un resto alquilo lineal con 2 a 10 átomos de C o un resto alquilo no cíclico, ramificado con al menos 4 átomos de C

5 y/o  
 $R_1 = CH_3$  y  $R_2$  es un resto alquilo lineal con 8 a 10 átomos de C o un resto alquilo no cíclico, ramificado con al menos 10 átomos de C,

i.b) del 5 - 20 % en peso de al menos una acrilamida N-alquil-sustituida

10 i.c) del 5 al 25 % en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico con la siguiente fórmula:



15 en la que  $R_3 = H$  o  $CH_3$  y  $R_4$  es un resto alquilo lineal con al menos 12 átomos de C;

i.d) del 0,5 - 5 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico,

refiriéndose los datos de cantidades en cada caso a la mezcla monomérica.

20 Como monómeros del grupo i.a), se seleccionan ésteres del ácido acrílico con alcoholes lineales con 2 a 10 átomos de C y/o ésteres del ácido acrílico con alcoholes ramificados con al menos 4 átomos de C y/o ésteres del ácido metacrílico con alcoholes lineales con 8 a 10 átomos de C y/o ésteres del ácido metacrílico con alcoholes ramificados con al menos 10 átomos de C.

25 En particular es válido que el homopolímero del éster de ácido acrílico respectivo o éster de ácido metacrílico del componente i.a) tenga una temperatura de transición vítrea  $T_G$  (con respecto a la norma DIN 53 765) de como máximo -20 °C.

30 Las temperaturas de transición vítrea se indican como resultado de mediciones por medio de calorimetría diferencial dinámica DDK de acuerdo con la norma DIN 53 765; en particular secciones 7.1 y 8.1, sin embargo con velocidades de calentamiento y enfriamiento uniformes de 10 K/min en todas las etapas de calentamiento y enfriamiento (véase la norma DIN 53 765; sección 7.1; nota 1). La pesada de la muestra asciende a 20 mg. Un tratamiento previo de la masa adhesiva sensible a la presión se lleva a cabo (véase la sección 7.1, primera ejecución). Límites de temperatura: - 140 °C (en lugar de  $T_G - 50$  °C) / + 200 °C (en lugar de  $T_G + 50$  °C). La temperatura de transición vítrea indicada  $T_G$  es la temperatura de muestra en el proceso de calentamiento de la segunda ejecución, a la se ha alcanzado la mitad de la variación de la capacidad calorífica específica.

35 El dato de las temperaturas de transición vítrea como dato característico de los monómeros empleados tiene lugar en relación al homopolímero respectivo que puede obtenerse de acuerdo con las instrucciones de síntesis para masas adhesivas de acrilato en la parte experimental, empleándose en lugar de la mezcla monomérica 400 g de los monómeros respectivos. La determinación de la  $T_G$  tiene lugar tras eliminación del disolvente en estado no reticulado (en ausencia de agentes reticulantes).

40 Por el término "masa adhesiva a la presión" (PSA; en inglés: "*pressure sensitive adhesives*") se entienden, como es habitual, aquellas masa poliméricas, viscoelásticas que - opcionalmente como resultado de aditivación adecuada con otros componentes, tales como resinas adhesivas, por ejemplo - son pegajosas de manera duradera y permanentemente adhesivas a la temperatura de aplicación (temperatura ambiente, es decir, 23°C, a menos que se defina lo contrario) y se adhieren a una multiplicidad de superficies al contacto, con adhesión más particularmente que es instantánea (que presentan una denominada "pegajosidad" [también conocida como adhesividad o adhesividad al contacto]). Son capaces, incluso a la temperatura de aplicación y sin activación por disolvente o por calor - pero opcionalmente bajo la influencia de una presión más o menos alta - de humedecer un sustrato de pegado suficientemente como para permitir interacciones suficientes para la adherencia entre la masa y el sustrato.

45 Las masas adhesivas sensibles a la presión se componen habitualmente de un componente de polímero, también denominado componente de polímero de base, que puede ser un homopolímero, un copolímero, o una mezcla de polímeros (homopolímeros y/o copolímeros), y opcionalmente adyuvantes (co-componentes, aditivos), en parte en una medida considerable. La expresión "componente de polímero a base de una mezcla monomérica" significa a este respecto, como es en general habitual, que el polímero puede obtenerse mediante polimerización - en particular por radicales - de la mezcla monomérica correspondiente, en particular, por un procedimiento tal como se describe en la parte experimental.

50 Las masas adhesivas sensibles a la presión se pueden producir, en principio, sobre la base de polímeros de diferente naturaleza química. Las propiedades de adhesión sensible a la presión se ven afectadas, entre otras cosas, por el tipo y las relaciones de cantidades de los monómeros empleados - es decir, la composición de la mezcla monomérica - con la polimerización de los polímeros en los que se basa la masa adhesiva sensible a la presión, masa molar media y distribución de masas molares de los polímeros así como mediante adición opcional de

aditivos (tipo y cantidad).

Para alcanzar las propiedades viscoelásticas seleccionan los monómeros, en los que se basan los polímeros en los que se basa la masa adhesiva sensible a la presión, así como los componentes adicionales opcionalmente presentes de la masa adhesiva sensible a la presión en particular de tal manera que la masa adhesiva sensible a la presión presenta una temperatura de transición vítrea  $T_G$  por debajo de la temperatura de aplicación (es decir, habitualmente por debajo de la temperatura ambiente) [para datos de la temperatura de transición vítrea véase anteriormente]. Por debajo de la temperatura de transición vítrea  $T_G$ , las masas adhesivas sensibles a la presión se comportan de manera frágil-elástica (semejante al vidrio amorfo o parcialmente cristalino); en este caso no puede desarrollarse ningún comportamiento de adhesión sensible a la presión. Por encima de la temperatura de transición vítrea  $T_G$  las masas se reblandecen con la temperatura creciente en función de la composición más o menos fuertemente y adoptan en un intervalo de temperatura determinado los valores de viscosidad adecuados para las propiedades de adhesión sensibles a la presión, antes de que a temperaturas aún más altas se vuelvan demasiado poco densos, para tener aún propiedades de adhesión sensible a la presión (a menos que experimenten descomposición de antemano). Otro criterio para la idoneidad como masa adhesiva sensible a la presión es el de la cohesión. El material de polímero debe tener típicamente una cohesión suficiente para permitir que la adhesión sea mediada en el pegado, y no fluya desde la línea de unión. Por medio de medidas que mejoran la cohesión adecuada, tales como por ejemplo reacciones de reticulación (formación de enlaces de formación de puentes entre las macromoléculas), por ejemplo, es posible ajustar, ampliar y/o cambiar el rango de temperatura dentro del cual un material de polímero tiene propiedades de adhesión sensibles a la presión. Por lo tanto, el ámbito de aplicación de las masas adhesivas sensibles a la presión se puede optimizar mediante un ajuste entre la fluidez y cohesión de la masa.

#### Componente de polímero

El componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención comprende uno o varios polímeros de los cuales al menos uno, preferiblemente todos, los polímeros se basan en una mezcla monomérica que comprende al menos los monómeros definidos anteriormente i.a) a i.d) (es decir, pueden obtenerse mediante polimerización a partir de una mezcla monomérica de este tipo).

Muy preferiblemente, el polímero o los polímeros que forman el componente de polímero son aquellos polímeros que pueden deberse esencialmente exclusivamente a monómeros acrílicos. Los monómeros acrílicos - también identificados como monómeros (met)acrílicos - son aquellos monómeros, en el marco de este documento, que son derivados de ácido acrílico o de ácido metacrílico, incluidos los propios ácidos indicados.

Muy preferiblemente, la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención es aquella en la que el componente de polímero se basa hasta en más del 99% en peso, particularmente hasta el 100% en peso, en monómeros (met)acrílicos, en particular exclusivamente en aquellos monómeros (met)acrílicos según las definiciones i.a) a i.d). La lista de monómeros mencionada anteriormente para los polímeros de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención por lo tanto puede ser sustancialmente - concluyente, lo que significa que la mezcla monomérica para la polimerización del componente de polímero comprende no más del 1% en peso de, y particularmente, ningún comonomero adicional, y en particular que la mezcla monomérica, aparte de los monómeros mencionados i.a) a i.d), no contiene ni otros monómeros acrílicos ni otros monómeros (y por lo tanto se compone de los monómeros i.a) a i.d)). Si el componente de polímero comprende más de un polímero, entonces, más del 99% en peso, y preferiblemente exclusivamente (hasta el 100% en peso), de al menos uno de los polímeros, muy preferiblemente de todos los polímeros, puede atribuirse a una mezcla monomérica compuesta por los monómeros i.a) a i.d).

En otra forma de realización de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, sin embargo, también es posible que el componente de polímero se base en una mezcla monomérica que, además de los monómeros i.a) a i.d) comprende hasta el 10% en peso, con respecto a la mezcla monomérica, de

ii.) monómeros adicionales copolimerizables.

Tales monómeros adicionales copolimerizables en el sentido del grupo ii.) pueden ser por ejemplo completamente o en parte aquellos con al menos un enlace carbono-carbono mono- o poliinsaturado y/o completamente o en parte aquellos con al menos un enlace carbono-heteroátomo mono- o poliinsaturado. Los comonomeros ii.) pueden ser a este respecto monómeros acrílicos (de modo que el componente de polímero sigue siendo un sistema de acrilato puro; por ejemplo aquellos monómeros acrílicos, cuya temperatura de transición vítrea es mayor que 20 °C; en particular cuando estos se seleccionan (tipo y cantidad relativa con respecto al componente i.a)), de tal manera que la temperatura de transición vítrea del polímero resultante no supera 20 °C) y/o monómeros no acrílicos.

De acuerdo con la invención, la mezcla monomérica para la producción del componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención contiene ácido acrílico y/o ácido metacrílico en un porcentaje del 0,5 al 5 % en peso. Además está contenida al menos una acrilamida N-alquil-sustituida en un porcentaje del 5 al 20 % en peso en la mezcla monomérica. Los monómeros de la mezcla monomérica, en particular

monómeros (met)acrílicos de las definiciones según i.a) y/o i.c) y/o monómeros opcionalmente presentes del grupo ii.), pueden contener grupos hidroxilo, pero de acuerdo con la invención puede prescindirse de forma excelente de la presencia de grupos hidroxilo en la mezcla monomérica - y de manera correspondiente en el componente de polímero resultante -, sin que esto tenga una repercusión negativa sobre las propiedades de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención.

La masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención se caracteriza por que además de las funcionalidades mencionadas anteriormente - grupos carboxilo, acrilamidas N-alquil-sustituídas, opcionalmente grupos hidroxilo, pero prescindiéndose ventajosamente de estos últimos - y ésteres de ácido (met)acrílico, que preferentemente no se encuentran heterosustituídos, debe estar presente ningún grupo funcional adicional - tal como por ejemplo grupos ácido sulfónico, grupos lactama, grupos lactona, grupos amida N-heterosustituídos, grupos amina N-sustituídos, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos tiol, grupos alcoxi, grupos éter, grupos ciano, sustituyentes halogenuro, por mencionar solo algunos - en los monómeros, de modo que tales grupos funcionales no aparezcan tampoco en los polímeros resultantes. Es decir, es ventajosa una masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, cuya macromolécula está libre de grupos funcionales que no se mencionan en la definición de los monómeros según los grupos i.a) a i.d).

Los polímeros del componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención presentan en particular de manera ventajosa una masa molar promedio en número  $M_{n,P}$  entre 10.000 g/mol y 600.000 g/mol, preferentemente entre 30.000 g/mol y 400.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 50.000 g/mol y 300.000 g/mol. Su masa molar promedio en peso  $M_{w,P}$  se encontrará preferentemente en un intervalo entre 500.000 y 3.000.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 800.000 g/mol y 2.200.000 g/mol. En particular las polidispersidades  $M_w/M_n$  se encuentran 5 y 40.

Los datos con respecto a las masas molares (promedio en número y promedio en peso) y polidispersidades en el marco de este documento se refieren a la determinación por cromatografía de permeación en gel. La determinación tiene lugar en una muestra sometida a filtración clara de 100  $\mu$ l (concentración de muestra 4 g/l). Como eluyente se emplea tetrahidrofurano con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición tiene lugar a 25 °C. Como precolumna se usa una columna tipo PSS-SDV, 5  $\mu$  (5  $\mu$ m),  $10^3$  Å ( $10^{-7}$  m), DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplean las columnas del tipo PSS-SDV, 5  $\mu$  (5  $\mu$ m),  $10^3$  Å ( $10^{-7}$  m) así como  $10^5$  Å ( $10^{-5}$  m) y  $10^6$  Å ( $10^{-4}$  m) con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; detección por medio de refractómetro diferencial Shodex® RI71). La cantidad de flujo asciende a 1,0 ml por minuto. La calibración tiene lugar con respecto a patrones de PMMA (calibración de poli(metacrilato de metilo)).

### Monómeros

Como monómeros en el sentido del grupo i.a) se seleccionan preferentemente aquellos monómeros cuyo homopolímero presenta una temperatura de transición vítrea  $T_G$  de como máximo - 20 °C. Estos son en particular ésteres del ácido acrílico con alcoholes lineales con 2 a 10 átomos de C o alcoholes ramificados con al menos 4 átomos de C y ésteres del ácido metacrílico con alcoholes lineales con 8 a 10 átomos de C o alcoholes ramificados con al menos 10 átomos de C. Como ejemplos de acuerdo con la invención específicos se seleccionan preferentemente uno o varios miembros del grupo que comprende acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, metacrilato de n-nonilo, acrilato de n-decilo, metacrilato de n-decilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isopentilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, los isómeros ramificados de los compuestos mencionados anteriormente, tales como, por ejemplo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo.

Como acrilamida N-alquil-sustituída en el sentido del grupo de monómeros i.b) se emplean preferentemente N-n-butilacrilamida, N-sec-butilacrilamida, N-octilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-diisopropilacrilamida, N,N-dibutilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o N,N-dietilacrilamida, de manera muy especialmente preferente N-terc-butilacrilamida.

Las acrilamidas N-alquil-sustituídas empleadas de acuerdo con la invención no presentan preferentemente ningún heterosustituyente adicional, en particular no en el átomo de nitrógeno.

Los monómeros del grupo i.c) son aquellos que en el polímero llevan a una tendencia elevada a la formación de zonas parcialmente cristalinas. Este comportamiento se establece para éster de ácido acrílico y éster de ácido metacrílico con un resto alquilo lineal con al menos 12 átomos de C en el resto alcohol, preferentemente de al menos 14 átomos de C en el resto alcohol. En el sentido del grupo de monómeros i.c) pueden emplearse de acuerdo con la invención de manera especialmente ventajosa por ejemplo acrilato de estearilo y/o metacrilato de estearilo.

Siempre que estén presentes comonómeros en el sentido del grupo ii.), estos se seleccionan por ejemplo completamente o en parte del grupo que comprende compuestos vinílicos tales como ésteres vinílicos, vinil éteres, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, compuestos vinílicos con ciclos aromáticos y heterociclos, en particular en posición  $\alpha$  con respecto al doble enlace. Pero también pueden emplearse en este caso otros compuestos copolimerizables con monómeros acrílicos.

Reticulación

Para obtener las propiedades óptimas de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, esta debería reticularse muy preferentemente.

Un método para la caracterización del estado de reticulación de una masa adhesiva sensible a la presión es la determinación de su comportamiento de cizallamiento. Para ello sirve por ejemplo la determinación de la resistencia al cizallamiento de capas de la masa adhesiva sensible a la presión en cuestión mediante determinación del recorrido de microcizallamiento máximo bajo una carga de temperatura de 40 °C.

Los datos con respecto al recorrido de microcizallamiento a continuación como dato característico del estado de reticulación de la masa adhesiva sensible a la presión tienen lugar con respecto al cizallamiento en 15 min a 40 °C de una pieza plana con un tamaño inicial de 13 mm x 10 mm con un grosor correspondiente a un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup>, con una carga con 1,0 N en la dirección de la mayor extensión longitudinal, correspondiente al método tal como se describe en la sección "medición del recorrido de microcizallamiento / estado de reticulación" de este documento.

La masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención es en particular adecuada para el uso para el pegado de clichés de impresión sobre cilindros de impresión y manguitos de impresión, en particular como capa de masa adhesiva de una cinta adhesiva en el lado que está dirigido al cilindro de impresión o al manguito de impresión (es decir, con el pegado se encuentra en contacto con estos sustratos), cuando su recorrido de microcizallamiento se encuentra en perjuicio de la relación indicada anteriormente entre 100 µm y 300 µm. Las mejores propiedades las tiene la masa adhesiva de acuerdo con la invención en un estado de reticulación, que corresponde a un recorrido de microcizallamiento en perjuicio de la relación indicada anteriormente entre 125 µm y 250 µm.

Los valores mencionados anteriormente pueden ajustarse adecuadamente mediante el uso de un agente reticulante adecuado en una cantidad totalmente definida, en particular con una reacción de reticulación que transcurre casi por completo.

Mediante la adición de agentes reticulantes térmicos adecuados, la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención puede reticularse térmicamente de manera ventajosa, por lo tanto, puede prescindirse de la adición de agentes reticulantes activables actínicamente, tales como por ejemplo agentes reticulantes activables por luz ultravioleta (agente reticulante UV). La reticulación térmica puede llevarse a cabo en las condiciones esencialmente suaves para la masa adhesiva sensible a la presión, dado que puede evitarse la acción de la radiación de acción también perjudicial.

Siempre que se desee en el caso individual, es sin embargo también posible provocar una reticulación exclusiva o adicionalmente mediante la irradiación con radiación actínica, pudiendo añadirse opcionalmente sustancias reticulantes necesarias o requeridas (por ejemplo agentes reticulantes UV).

Por regla general, la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención contiene por lo tanto agentes reticulantes térmicos, es decir, aquellas sustancias que bajo la influencia de energía térmica permiten (inician) y/o promueven una reacción de reticulación.

El ajuste del estado de reticulación - en particular a los intervalos preferidos mencionados anteriormente - puede tener lugar por ejemplo mediante el uso de agentes reticulantes que reaccionan covalentemente, en particular de epóxidos, isocianatos y/o aziridinas, y/o mediante el uso de agentes reticulantes coordinativos, en particular de quelatos metálicos, preferentemente de quelato de aluminio.

Los quelatos metálicos, tales como en particular quelatos de aluminio, por ejemplo en forma de acetilacetato de aluminio (III), se emplean para conseguir el estado de reticulación mencionado anteriormente preferentemente en una cantidad de 0,15 a 0,35 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,2 a 0,3 partes en peso, en cada caso con respecto a 100 partes en peso del componente de polímero (sin disolvente).

Otros agentes reticulantes térmicos muy adecuados son por ejemplo epóxidos que contienen funciones amina terciaria, tales como en particular tetraglicidil meta-xilendiamina (N,N,N',N'-tetraquis(oxiranilmetil)-1,3-bencendimetanamina). Estos compuestos se emplean preferentemente en una cantidad de 0,03 a 0,1 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,04 a 0,07 partes en peso, por ejemplo 0,06 partes en peso, a su vez en cada caso con respecto a 100 partes en peso del componente de polímero (sin disolvente), para conseguir el estado de reticulación definido anteriormente.

De manera ventajosa se reticula de manera que la reacción de reticulación transcurre de la manera más completa posible. Para ello es favorable cuando al menos el 85 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso del agente reticulante se convierten durante la reacción de reticulación. Con la reacción correspondiente de la reacción de reticulación pudo realizarse en cada caso el estado de reticulación definido anteriormente de la masa adhesiva sensible a la presión.

Es además objeto de la invención un procedimiento para la producción de una masa adhesiva sensible a la presión reticulada, en el que en primer lugar mediante polimerización por radicales de una mezcla monomérica que comprende los monómeros i.a) a i.d) se produce un componente de polímero, durante o preferentemente después de la polimerización al menos un agente reticulante térmico, en particular uno o varios de agentes reticulantes mencionados anteriormente, de manera muy especialmente preferente acetilacetato de aluminio (III) o tetraglicidil meta-xilendiamina, en particular en las cantidades respectivas indicadas anteriormente, al componente de polímero se añaden opcionalmente componentes de polímero adicionales a base de una mezcla monomérica que comprende los monómeros i.a) a i.d) y/u opcionalmente aditivos adicionales, y la masa adhesiva sensible a la presión mezclada con el agente reticulante se reticula mediante aporte de energía térmica hasta un punto tal que su estado de reticulación correspondía a un recorrido de microcizallamiento en el intervalo de 100  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$  en el intervalo de 125  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$  (para referencia véase anteriormente).

### Mezclas

En una forma preferida, el componente de polímero como tal - sin porcentajes sustanciales de otros constituyentes - es ya adhesivo sensible a la presión. En una configuración ventajosa de la invención, el componente de polímero o componentes de polímero a base de mezclas monoméricas que comprenden los monómeros i.a) a i.d) constituyen al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 98 % en peso, de manera especialmente preferente más del 99,9 % en peso de la masa adhesiva sensible a la presión. Se prefiere más un valor del 100 % en peso. Habitualmente las masas adhesivas sensibles a la presión comprenden en cambio, debido a la producción, un bajo porcentaje de impurezas, monómeros sin reaccionar o similares.

Con la elección adecuada de los monómeros, tal como se define con los monómeros i.a) a i.d) y opcionalmente los comonomeros ii), la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención puede emplearse sin resina y/o - a pesar de la presencia o ausencia de agentes reticulantes (véase anteriormente) - libre de otros aditivos.

Con el fin de afinar las propiedades de adhesión sensibles a la presión, o como componentes que contribuyen a una reticulación o reacción de curado, resinas se mezclan con frecuencia con las masas adhesivas sensibles a la presión (resinas adherentes, resinas reactivas). Por el contrario, la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención puede realizarse extraordinariamente sin el mezclado de resinas, sin que esto tenga ningún efecto perjudicial sobre su idoneidad para el propósito establecido. En este contexto, puede prescindirse de resinas pegajosas, resinas termoplásticas, resinas reactivas. En particular, la ausencia de resinas conduce a una superficie de sustrato particularmente libre de residuos de la cinta adhesiva después del desmontaje, como por ejemplo a particularmente cilindros de impresión o manguitos de impresión libres de residuos, después de que la cinta adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, pegada previamente, se haya retirado de nuevo.

Como resinas se consideran en el contexto de este documento en particular aquellos compuestos de oligómero y de polímero (inferior), cuyo peso molecular promedio en número  $M_n$  no asciende a más de 5.000 g/mol. Naturalmente, los productos de polimerización de cadena corta que se consiguen durante la polimerización de la mezcla monomérica definido anteriormente para preparar el componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención no son subsumidos por el término "resinas".

Resinas pegajosas - también conocidas como resinas adhesivas - con frecuencia tienen puntos de reblandecimiento en el intervalo de 80 a 150°C, sin ningún deseo de que este lapso deba ser impuesto en la definición. Los datos para el punto de reblandecimiento  $T_E$  de compuestos oligoméricos y poliméricos, tal como el de las resinas, se refieren al método de anillo y bola según la norma DIN EN 1427:2007, con la aplicación adecuada de las determinaciones (examen de la muestra de oligómero o muestra de polímero en lugar de asfalto, con el procedimiento de otro modo incluido). Las mediciones se realizan en un baño de glicerol. Aquellas resinas que pueden ser omitidas para la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención son, por ejemplo, resinas naturales y/o sintéticas, tales como resinas de pineno y resinas de indeno, colofonia y derivados de colofonia (ésteres de colofonia, incluyendo derivados de colofonia estabilizados por desproporción o hidrogenación, por ejemplo), resinas de politerpeno, resinas terpeno-fenólicas, resinas alquilo fenólicas, y resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alifáticos-aromáticos, por mencionar solo algunos.

Como resinas reactivas se entienden aquellas resinas, que presentan grupos funcionales de tal manera que bajo una activación adecuada podrían reaccionar constituyentes adicionales de la masa adhesiva sensible a la presión - tal como por ejemplo las macromoléculas de los componentes de polímero u otras resinas reactivas.

Para la optimización de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención pueden añadirse además los aditivos habituales en cada caso por el experto para el fin respectivo. Una ventaja de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención es en cambio, en particular también - aparte de los agentes reticulantes discutidos aparte - es ser adecuada de forma excelente sin aditivos para el fin de uso mencionado. Puede prescindirse por lo tanto de la presencia de aditivos adicionales - aparte de la presencia o ausencia de agentes reticulantes -, sin que esto tuviera repercusiones desventajosas sobre las propiedades ventajosas de la masa adhesiva sensible a la presión. De este modo puede prescindirse en particular de la mezcla de aditivos tales como plastificantes, materiales de relleno, aditivos funcionales para conseguir determinadas propiedades físicas

(tales como materiales de relleno eléctricamente conductores, materiales de relleno térmicamente conductores y similares), agentes retardantes de la llama (tales como por ejemplo polifosfato de amonio y sus derivados) y similares.

## 5 Uso

La masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención es adecuada para el pegado seguro sobre materiales comunes y se caracteriza por una buena capacidad de volver a separarse sin residuos. Este comportamiento se muestra en particular también para sustratos muy polares, de los que masas adhesivas de acuerdo con el estado de la técnica, en particular tras una duración de pegado más larga, regularmente no pueden volver a separarse sin dejar atrás residuos.

Una muy buena reversibilidad, es decir, capacidad de volver a separarse sin residuos, pudo establecerse incluso para sustratos cuya energía superficial asciende a 45 mN/m o más, en particular incluso para materiales con energías superficiales en el intervalo de 48 mN/m o más, tales como por ejemplo acero, que según los datos bibliográficos presenta el valor 50 mN/m.

Son objeto de la invención además el uso de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención como capa de masa adhesiva para cintas adhesivas sensibles a la presión, en particular para cintas adhesivas sensibles a la presión que pegan por las dos caras así como las cintas adhesivas sensibles a la presión correspondientes que comprenden una capa de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención. Las cintas adhesivas de este tipo pueden estar equipadas en particular con un soporte, dado el caso capas adicionales y dos capas de masa adhesiva exteriores que, a su vez, pueden dotarse temporalmente – para la mejor manipulación, almacenamiento y oferta – sobre una o ambas capas de masa adhesiva sensible a la presión con un material de revestimiento temporal - también denominado revestimiento. En las cintas adhesivas equipadas de manera adhesiva por las dos caras, ambas capas de masa adhesiva pueden estar formadas por la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención - y en particular en su composición y/o su espesor y/o su estado de reticulación ser idénticas -, o una de las capas de masa adhesiva puede estar realizada mediante una masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, mientras que la otra capa de masa adhesiva se selecciona de una masa adhesiva sensible a la presión que puede estar adaptada, opcionalmente, al sustrato que va a pegarse de manera correspondiente. Como materiales de soporte para las cintas adhesivas sensibles a la presión son adecuadas láminas habituales y conocidas por el experto, tales como por ejemplo poliésteres, poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), polipropileno orientado monoaxialmente (MOPP), poliuretano (PU), y poli(cloruro de vinilo) (PVC), pudiendo emplearse estos materiales también en cada caso como capa espumada.

Hay que indicar que la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención también puede emplearse como capa de masa adhesiva de otras cintas adhesivas, por ejemplo cintas adhesivas de una sola cara, sin soporte ("cintas adhesivas de transferencia"), que se componen de la capa de masa adhesiva.

La masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención puede emplearse de manera excelente para el pegado de planchas de impresión flexibles sobre superficies curvadas, en particular sobre cilindros de impresión o manguitos de impresión, en particular como capa de masa adhesiva de una cinta adhesiva sensible a la presión. La especial idoneidad de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención para el pegado reversible sobre acero (véase anteriormente) la hace especialmente adecuada para el pegado sobre cilindros o manguitos de impresión de este material. Dado que la masa adhesiva tiene las propiedades excelentes pero también sobre otros materiales, las cintas adhesivas sensibles a la presión correspondientes pueden emplearse de forma muy flexible, también en el caso del uso en la impresión flexográfica. De manera especialmente preferente, la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención se emplea a este respecto como capa de masa adhesiva de cintas adhesivas sensibles a la presión de doble cara, representando la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención la capa de masa adhesiva dirigida durante el pegado al cilindro de impresión o al manguito de impresión. En particular se emplean cintas adhesivas sensibles a la presión de doble cara, tal como se han descrito anteriormente. Como material de soporte se usa a este respecto ventajosamente una estructura plana espumada, por ejemplo una capa de espuma de polímero. De este modo, pueden emplearse en particular poliolefinas espumadas – tales como polietileno y polipropileno -, se prefiere especialmente una espuma de polietileno/etilenoacetato de vinilo. Además pueden emplearse a modo de ejemplo poliuretanos espumados o poli(cloruros de vinilo) espumados. En general, mediante una rugosidad del material de soporte puede efectuarse una mejora del anclaje de las masas adhesivas sensibles a la presión. Un modo para la rugosidad y para la modificación química de la estructura de polímero transcurre a través de un ataque por química húmeda del material de soporte. Además del ataque puede pretratarse también de otra manera. De este modo, para la mejora del anclaje pueden pretratarse los materiales de soporte física y químicamente. Para el tratamiento físico se trata la lámina preferentemente con llama o corona o plasma. Para el pretratamiento químico se dota el material de soporte con un cebador, usándose en una configuración especialmente preferida cebadores reactivos. Como materiales de cebador son adecuados por ejemplo imprimaciones reactivas.

La estructura de una cinta adhesiva de acuerdo con la invención de este tipo corresponde a este respecto a una

configuración muy preferida de una sucesión de capas, tal como se reproduce en la Figura 1. A este respecto la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención se emplea de manera especialmente preferente en el sentido de la capa de masa adhesiva 9, es decir, de la capa de masa adhesiva dirigida durante la aplicación al cilindro de impresión o al manguito de impresión, dado que esta está optimizada para este fin de uso.

Debido al gran espectro de uso de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención esta es también adecuada para la capa adhesiva que está en contacto con el cliché de impresión. La cinta adhesiva de acuerdo con la invención sirve de manera ventajosa para el pegado de un cliché, que se compone de una lámina de PET 2 y una capa de un fotopolímero 1.

Las capas 3 a 9 forman una cinta adhesiva de cliché equipada de manera adhesiva por las dos caras – de acuerdo con la invención –, que gracias a su soporte espumado 8 es compresible y elástica.

Comenzando por el lado, por medio del que se pega el cliché, la cinta adhesiva se compone de las siguientes secciones:

- 3 masa adhesiva sensible a la presión para el anclaje del cliché
- 4 la superficie superior rugosa de la lámina de PET 5
- 5 lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET)
- 6 la superficie inferior rugosa de la lámina de PET 5
- 7 masa adhesiva sensible a la presión para el anclaje del soporte espumado 8 sobre la lámina de PET 5
- 8 soporte espumado
- 9 masa adhesiva sensible a la presión para el anclaje sobre el cilindro de impresión

Precisamente en la industria de la impresión es importante que las cintas adhesivas empleadas en este caso presenten una alta flexibilidad, es decir, puedan variar su espesor en cierta medida al aplicarse presión o tras puedan adoptar de nuevo su forma original al retirarse la carga.

Por este motivo, en una forma de realización ventajosa adicional de la cinta adhesivas equipada de manera adhesiva por las dos caras entre la lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) y al menos una masa adhesiva, esté presente un soporte espumado, en particular entre la masa adhesiva dirigida al cilindro de impresión o el manguito y la lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET), siempre que la cinta adhesiva se use en la industria de la impresión.

Es además ventajoso cuando el soporte espumado 8 se compone de poliolefina(s), poli(cloruro de vinilo) o poliuretano. En un diseño especialmente preferido se emplean polietilenos y/o polipropilenos espumados. Se prefiere más cuando las superficies del soporte espumado 8 están pretratadas físicamente, seleccionándose el método físico para el pretratamiento en particular del grupo tratamiento de corona, tratamiento de llama o tratamiento de plasma.

La técnica de pretratamiento física designada habitualmente "tratamiento de corona" es en la mayoría de los casos una "descarga de barrera dieléctrica" (en inglés *dielectric barrier discharge*, DBD), en la que por medio de tensión alterna de alta frecuencia se generan descargas de alta tensión. A este respecto, el sustrato que va a tratarse se realiza en forma de banda entre dos electrodos de alta tensión, componiéndose al menos un electrodo de un material dieléctrico o estando recubierto con el mismo. El material que va a tratarse se expone a este respecto directamente a las descargas eléctricas o al menos al gas reactivo generado por las descargas. Las descargas eléctricas se denominan con frecuencia "descargas de corona".

El tratamiento de corona como método para el pretratamiento superficial de soportes se emplea industrialmente en muchos casos. Como gas de proceso sirve habitualmente el gas ambiente. El uso de otros gases de proceso como aire tales como por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o gases nobles se conoce así mismo como estado de la técnica.

Como alternativa, la superficie dirigida al soporte de la capa de masa adhesiva sensible a la presión 9 puede tratarse físicamente, en particular mediante tratamiento de corona, tratamiento de llama o tratamiento de plasma, para mejorar la resistencia de la unión entre la capa de masa adhesiva sensible a la presión y el soporte. El tratamiento físico de la masa adhesiva sensible a la presión puede llevarse a cabo así mismo de manera ventajosa en aire como gas de proceso, pero pueden usarse como gases de proceso por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o gases nobles. Se ha comprobado que son ventajosos por ejemplo nitrógeno o una mezcla de aire y nitrógeno.

Para aumentar la fuerza adhesiva entre la capa de masa adhesiva sensible a la presión 9 y el soporte espumado 8 ha resultado sorprendente ser especialmente ventajoso cuando tanto la capa de masa adhesiva sensible a la presión 9 como el soporte espumado 8 se tratan previamente físicamente en su lado dirigido en cada caso a la unión antes de juntarse, en particular mediante uno de los métodos físicos mencionados anteriormente. A este respecto, los métodos de pretratamiento de las dos capas pueden seleccionarse independientemente entre sí, preferentemente se pretratan mediante el mismo método, de manera especialmente preferente por medio de tratamiento de corona. Mediante un pretratamiento de ambas capas, en particular por medio de tratamiento de

corona, se mejora significativamente la resistencia interior de la conexión, y puede reducirse de nuevo de manera reconocible la cantidad ya baja en el caso del uso de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención de residuos eventualmente restantes de la cinta adhesiva durante el desmontaje de su sustrato (tal como por ejemplo un cilindro de impresión o un manguito de impresión).

5 En principio es ahora sorprendente para el experto que mediante el tratamiento de una superficie de masa adhesiva con un método físico puede conseguirse un aumento de la fuerza adhesiva. Dado que el experto espera que todos estos métodos vayan acompañados de roturas de cadenas y una degradación de los materiales, se esperaría la formación de una capa con alto contenido en grupos polares, pero baja cohesión interna. Mediante la capa débilmente cohesiva con polaridad elevada no es sorprendente una mejor humectación del sustrato por la masa adhesiva, sin embargo se esperan propiedades de adhesión reducidas.

10 La intensidad de tratamiento de un tratamiento de corona se indica como "dosis" en  $[W \cdot \text{min}/m^2]$ , con la dosis  $D=P/(b \cdot v)$ , con P = potencia eléctrica [W], b = anchura de electrodo [m], y v = velocidad de banda [m/min].

15 El tratamiento de corona tiene lugar preferentemente a una dosis de 1 a  $150 W \cdot \text{min}/m^2$ . Se prefieren especialmente para la capa de masa adhesiva sensible a la presión una dosis de 10 a  $100 W \cdot \text{min}/m^2$ , en particular una dosis de 40 a  $60 W \cdot \text{min}/m^2$ . Para la capa de soporte de espuma se usan preferentemente mayores dosis, así como son este caso muy ventajosas una dosis de 50 a  $150 W \cdot \text{min}/m^2$  y a este respecto en particular una dosis de 80 a  $120 W \cdot \text{min}/m^2$ .

20 Preferentemente, la lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) tiene un espesor de 5  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente 12  $\mu\text{m}$  y 23  $\mu\text{m}$ .

25 Además de la estructura de producto representada en la Figura 1, la lámina de estabilización puede componerse también de poliolefinas, poliuretanos o poli(cloruro de vinilo) y pretratarse además del ataque también de distinta manera. De este modo pueden pretratarse física y químicamente también en este caso para la mejora del anclaje las láminas de estabilización. Para el tratamiento físico se trata la lámina preferentemente con llama o corona o plasma. Para el pretratamiento químico se dota la lámina de un cebador, usándose en una forma de realización especialmente preferida cebadores reactivos. Como materiales de cebador son adecuados por ejemplo imprimaciones reactivas. Además pueden pretratarse también en este caso – como alternativa o adicionalmente a la capa de lámina – las capas de masa adhesiva adyacentes, en particular de manera correspondiente a la capa de masa adhesiva 9 descrita anteriormente.

30 En un diseño preferido adicional, la lámina de estabilización de poli(tereftalato de etileno) u otro material se imprime por uno o ambos lados. Esta impresión puede encontrarse por debajo de una masa adhesiva sensible a la presión que va a aplicarse posteriormente.

35 Para las masas adhesivas sensibles a la presión 7 puede emplearse por ejemplo así mismo una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato, pero pueden emplearse en principio también otros tipos de masa adhesiva.

40 Además, la cinta adhesiva de acuerdo con la invención puede estar dotado a un lado o ambos lados con una cubierta de papel o de otra lámina correspondiente, en particular de una siliconizada a ambos lados, para garantizar un almacenamiento más largo y una manipulación cómoda durante el uso.

45 Pero también los otros diseños de cinta adhesiva, tal como se conocen por el estado de la técnica en particular para el pegado de clichés de impresión o planchas de impresión sobre cilindros o manguitos de impresión, pueden realizarse de acuerdo con la invención, realizándose mediante la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención en particular al menos la capa de masa adhesiva para el pegado sobre el cilindro o sobre el manguito.

50 Debido a sus propiedades especiales, la cinta adhesiva equipada de manera adhesiva a ambos lados de acuerdo con la invención se utiliza de manera excelente para la fijación de planchas de impresión, en particular de planchas de impresión (clichés) de fotopolímero, en particular de varias capas, sobre cilindros de impresión y sobre manguitos de impresión (manguitos).

55 La cinta adhesiva de acuerdo con la invención es excelentemente adecuada, debido a su realización especial, especialmente con las fuerzas adhesivas adaptadas a la plancha de impresión, para pegar las planchas de impresión sobre los cilindros de impresión. Por un lado es posible recolocar las planchas de impresión antes del inicio de la impresión, pero, por otro lado, está garantizado un pegado firme de la plancha durante el proceso de impresión. La plancha de impresión puede retirarse de la cinta adhesiva sensible a la presión sin daño alguno. Un pelado de la capa de soporte de la plancha o la formación de pliegues indeseados en la plancha durante la retirada no aparecen. También después de la retirada de la cinta adhesiva del cilindro de impresión no queda ningún residuo.

60 Los clichés de impresión se pegan sobre cilindros de impresión y sobre manguitos de impresión de distintas manera. Las Figuras 2, 3 y 4a muestran métodos habituales:

65

de acuerdo con la Figura 2, el cliché (11) está pegado por medio de una cinta adhesiva (12) sobre el manguito de impresión (13) o el cilindro de impresión (13), siendo la cinta adhesiva (12) mayor que el cliché (11) y por lo tanto sobresaliendo con zonas libres (20) por debajo del cliché (11). De acuerdo con una variante de aplicación en la Figura 3 los cantos de la unión de cinta adhesiva (12) y cliché (11) terminan a ras entre sí, canto (30). De acuerdo con la Figura 4a la cinta adhesiva (12) para el pegado del cliché (11) rodea todo el perímetro del cilindro de impresión (13) o del manguito de impresión (13); chocando los cantos de cinta adhesiva entre sí, posición (40). Para prevenir un despegado de la unión, se fija el cliché de impresión (11) sobre la cinta adhesiva de tal manera que sus cantos (posición 41) no se encuentren en el sitio de junta de cinta adhesiva (posición 40). Estas formas de aplicación están representadas en este caso solo a modo de ejemplo, sin desear limitarse con ello en la enseñanza de acuerdo con la invención.

Dado que el cliché de impresión presenta una cierta rigidez, este tiende a la reposición a la superficie plana y por lo tanto en sus bordes a despegarse del sustrato redondo. Si la fijación de la cinta adhesiva sensible a la presión sobre el sustrato, es decir por ejemplo el cilindro de impresión o el manguito de impresión, no es suficientemente grande, entonces se levantan los cantos del cliché que se reajusta en este punto, y se genera una corrugación (representada a modo de ejemplo en la Figura 3b, corrugación W). Una corrugación de este tipo se puede propagar debajo de cada borde del cliché de elevación en el punto de elevación, que se mueve a lo largo de la periferia del sustrato, con la consecuencia de que, en un caso extremo, la cinta adhesiva se parta casi completamente del cilindro de impresión o manguito de impresión. Incluso con solamente bordes de cliché ligeramente resistentes, con puntos de desprendimiento que no se mueven, sin embargo, la unión en este punto se debilita en gran medida por la corrugación.

La cinta adhesiva de acuerdo con la invención ha resultado ser ventajosa para evitar una corrugación de este tipo.

Las cintas adhesivas de acuerdo con la invención muestran un comportamiento de montaje muy adecuado. Como comportamiento de montaje se entiende en el sentido de este documento en particular la adherencia inmediata durante el pegado de una cinta adhesiva por medio de la capa adhesiva sensible a la presión en cuestión sobre un sustrato, para un comportamiento de montaje adecuado, una breve compresión con poca fuerza conducirá por consiguiente a una adherencia adecuada y fiable.

Las masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención cumplen los requisitos de un montaje sencillo, capacidad de recolocación, sujeción segura en particular también sobre sustratos polares y bajo la influencia de disolventes. Además se caracterizan por una capacidad de desmontaje sencilla y sin residuos, sin corrugación o burbujas. Son adecuadas en particular para la aplicación en la impresión flexográfica, tal como se describe anteriormente.

#### Experimentos

Las masas adhesivas sensibles a la presión examinadas (ejemplos de acuerdo con la invención y Ejemplos de referencia) se produjeron tal como sigue, siempre que no se indique lo contrario:

#### Masas adhesivas sensibles a la presión de acrilato

Un reactor de vidrio de 2 l para polimerización por radicales se cargó con 400 g de la mezcla monomérica que corresponde a la composición como se muestra para los ejemplos individuales en las Tablas 1 y 2, 150 g de acetona y 150 g de alcohol de punto de ebullición especial 60/95, con una mezcla completa. Después de que el gas nitrógeno había sido pasado a través del reactor durante 45 minutos, con agitación, el reactor se calentó a 58°C (temperatura interna) por medio de un baño de calentamiento externo, y se agregaron 0,16 g de 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67) en solución en 10 g de acetona. A continuación, el baño de calentamiento externo se calentó a 75°C y la reacción se llevó a cabo constantemente con enfriamiento por evaporación (temperatura externa de 75°C). Después de un tiempo de reacción de 1 hora, se agregó un adicional de 0,24 g de 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo) en solución en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción total de 3 horas, el lote se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de alcohol de punto de ebullición especial 60/95. Después de un tiempo de reacción total de 5 horas y 30 minutos, 0,60 g de peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexanilo) en solución en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción total de 7 horas, se agregó un adicional de 0,60 g de peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexanilo) en solución en 10 g de acetona. Después de un tiempo de reacción total de 10 horas, el lote se diluyó con 45 g de acetona y 45 g de alcohol de punto de ebullición especial 60/95. Después de un tiempo de reacción total de 24 horas, la reacción se interrumpió y se enfrió a temperatura ambiente.

Corresponde a	Composición de polímero (% en peso)**				Resina*	Agente reticulante	Cantidad de agente reticulante*
	NTBAM	Acrilato de estearilo	Acido acrílico				
V1	76 EHA	0	20	4	10 PTH	Quelato de Al	0,33
V2	76 EHA	0	20	4	30 KE	Quelato de Al	0,33
V3 DE 10 2009 011 482 A. Ejemplo 9	29 BA, 59 EHA	0	0	12	-	Quelato de Al	0,25
V4 DE 10 2008 023 758 A Ejemplo B2	10 MA, 43,5 BA, 43,5 EHA	0	0	3	11,1 THP	Quelato de Al	0,20
V5 DE 10 2008 023 758 A Ejemplo B6	62 EHA, 25 BA	10	0	3	17,6 TPH	Quelato de Al	0,20
V6 DE 10 2008 023 758 A Ejemplo B7	10 MA, 38,5 BA, 38,5 EHA	0	10	3	25 TPH	Quelato de Al	0,20
V7 WO 2004/067661 A. Ejemplo B3	78 EHA	0	20	2	-	Quelato de Al	0,60
V8 DE 10 2009 011 482 Ejemplo comparativo R1	Caucho sintético (copolímero estireno/butadieno/estireno)				Resina de alfa- pineno, resina de hidrocarburo líquida		

NTBAM = N-terc-butilacrilamida  
 EHA = acrilato de 2-etilhexilo; BA = acrilato de n-butilo; MA = acrilato de metilo  
 PTH = resina de politerpeno a base de beta-pineno (Dercolyte® S125; empresa DRT; punto de reblandecimiento (anillo/bola) aproximadamente 125 °C);  
 KE = éster de glicerol de colofonia parcialmente hidrogenada (Foralyn® 90; empresa Eastman; punto de reblandecimiento (anillo/bola) aproximadamente 90 °C); TPH = resina de terpenfónica  
 Quelato de Al = acetilacetato de aluminio (III)  
 \* Partes en peso se refieren a 100 partes en peso de polímero   \*\*(obsérvese la referencia en parte diferente en las referencias individuales)

Tabla 1: Ensayos comparativos (no de acuerdo con la invención); cintas adhesivas de acuerdo con el estado de la técnica

ES 2 609 880 T3

		Composición de polímero (% en peso) **				Agente reticulante	Cantidad de agente reticulante*
		Acrilato de n- butilo	NTBAM	Acrilato de estearilo	Ácido acrílico		
B1	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Epóxido	0,06
V9	Ensayo comparativo	52	25	15	3	Epóxido	0,06
B2	De acuerdo con la invención	57	20	15	3	Epóxido	0,06
B3	De acuerdo con la invención	62	15	15	3	Epóxido	0,06
B4	De acuerdo con la invención	72	5	15	3	Epóxido	0,06
V10	Ensayo comparativo	77	0	15	3	Epóxido	0,06
V11	Ensayo comparativo	87	10	0	3	Epóxido	0,06
B5	De acuerdo con la invención	82	10	5	3	Epóxido	0,06
B6	De acuerdo con la invención	77	10	10	3	Epóxido	0,06
B7	De acuerdo con la invención	67	10	20	3	Epóxido	0,06
B8	De acuerdo con la invención	62	10	25	3	Epóxido	0,06
V12	Ensayo comparativo	57	10	30	3	Epóxido	0,06
V13	Ensayo comparativo	67	10	15	3	Epóxido	0,02
B9	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Epóxido	0,03
B10	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Epóxido	0,05
B11	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Epóxido	0,07
B12	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Epóxido	0,09
V14	Ensayo comparativo	67	10	15	3	Epóxido	0,10
V15	Ensayo comparativo	67	10	15	3	Quelato de Al	0,10
B13	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Quelato de Al	0,15
B14	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Quelato de Al	0,20
B15	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Quelato de Al	0,30
B16	De acuerdo con la invención	67	10	15	3	Quelato de Al	0,35
V16	Ensayo comparativo	67	10	15	3	Quelato de Al	0,40

NTBAM=N-terc-butilacrilamida  
 Quelato de Al = acetilacetonato de aluminio (III)  
 Epóxido = tetraglicidil-meta-xilendiamina  
 \* Partes en peso por 100 partes en peso de polímero

Tabla 2: Masas adhesivas sensibles a la presión para llevar a cabo las series de medición, ejemplos de acuerdo con

la invención y ejemplos comparativos

La solución de polímero A obtenida como se describió anteriormente se diluyó a un porcentaje de polímero del 30%, utilizando una mezcla 1:1 de acetona y alcohol de punto de ebullición especial 60/95/, y se agregó la cantidad indicada en las Tablas 1 y 2 de la reticulación definida en el mismo para el ejemplo respectivo (el agente reticulante utilizado en cada caso como una solución al 3% en acetona) y también, si es necesario de acuerdo con la tabla, el mezclado se llevó a cabo con resinas presentes (ejemplos comparativos V1, V2, V4, V5, V6), para dar la solución de polímero B. Los ejemplos para las masas adhesivas sensibles a la presión inventivos no contenían aditivos de resina.

Para la medición del recorrido de micro-cizallamiento y las mediciones de desprendimiento-T, la solución de polímero resultante B fue revestida sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) de 23  $\mu\text{m}$  de espesor que había sido grabada con ácido tricloroacético. Después del secado durante 15 minutos a 120°C y acondicionado durante siete días a 23°C y una humedad relativa del  $50 \pm 5\%$ , el peso de revestimiento fue 50  $\text{g/m}^2$  (cinta adhesiva a).

Para los exámenes restantes, la solución de polímero B se revistió sobre una lámina siliconada de poli(tereftalato de etileno). Después del secado durante 15 minutos a 120°C y acondicionamiento durante siete días a 23°C y una humedad relativa de  $50 + 5\%$ , el peso de revestimiento fue 50  $\text{g/m}^2$  (cinta adhesiva b).

#### Ejemplo comparativo 8: masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético

20 partes en peso de un copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno de tipo Kraton® D 1118 (aproximadamente 76% en peso de dibloque, contenido de poliestireno de bloque: 31% en peso, Kraton Polymers), 40 partes en peso de un copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno de tipo Kraton® D 1101 (aproximadamente 18% en peso de dibloque, el contenido de poliestireno de bloque: 31% en peso, empresa Kraton Polymers), 30 partes en peso de resina de alfa-pineno (Dercolyte® A 115, temperatura de reblandecimiento: aproximadamente 115°C, empresa DRT), y 10 partes en peso de una resina de hidrocarburo líquido (Wingtack® 10, empresa Goodyear) se disolvieron en una mezcla 50:50 de tolueno y bencina, para dar un contenido de sólidos de 40%. Inhibidores de envejecimiento agregados fueron 0,5 partes de un fenol con impedimento estérico (Irganox® 1010; empresa Ciba Additive) y 0,5 partes de un absorbente UV comercial (Tinuvin® Ciba Additive).

El tratamiento adicional tuvo lugar de manera correspondiente a la solución de polímero B.

#### Producción de una unión adhesiva sensible a la presión V

Una cinta adhesiva de doble cara c de una lámina de poli(tereftalato de etileno) (PET) de 23  $\mu\text{m}$  de espesor, una capa de masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético de 50  $\mu\text{m}$  de espesor (de acuerdo con el Ejemplo comparativo 8) en un lado de la lámina de PET, y una capa de adhesiva de laminación de 20  $\mu\text{m}$  de espesor en el otro lado de la lámina de PET, cuya capa masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético que se había revestido con un material de revestimiento, fue aplicada por la capa del adhesivo de laminación a un tratamiento corona por ambas caras (dosis de 100  $\text{Wmin/m}^2$ ; aire de gas de proceso, velocidad de banda de 30  $\text{m/min}$ , distancia de los electrodos a la superficie de espuma que va a tratarse 2,0  $\text{mm}$ ) soporte de espuma (espuma de PE-EVA con un espesor de 500  $\mu\text{m}$  y una densidad de 270  $\text{kg/m}^3$ ).

La cinta adhesiva b corona fue igualmente con tratamiento de corona en su lado de adhesivo libre (dosis de 50  $\text{Wmin/m}^2$ ; gas de proceso aire, velocidad de la banda de 30  $\text{m/min}$ , distancia de los electrodos a la superficie de masa adhesiva sensible a la presión que va a tratarse 1,3  $\text{mm}$ ). Inmediatamente después de que el pretratamiento de corona de soporte de espuma y masa adhesiva sensible a la presión, la masa adhesiva sensible a la presión de cinta adhesiva b se estratificó sobre el lado expuesto del soporte de espuma, y el soporte siliconado se eliminó desde el otro lado de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención.

La cinta adhesiva de múltiples capas producida de esta manera se conoce como unión adhesiva sensible a la presión V.

Valoraciones de la idoneidad de aplicación

El criterio de evaluación de los siguientes métodos de prueba fueron en cada caso seleccionados de modo que una "o" representa un resultado considerado satisfactorio para su uso en la impresión flexográfica, mientras que los valores "-" (y especialmente los valores "--") conducen, en la experiencia, a considerables problemas de funcionamiento que ya no son tolerables.

Los valores "+" y "++" caracterizan muestras de cintas adhesivas que, en operación producen apenas cualquier problema o tan bueno como que no hay problemas en relación con la propiedad que se está probando.

Valoración de los comportamientos de montaje (Prueba 1)

5 A partir de la unión adhesiva sensible a la presión V de doble cara que va a examinarse se cortaron muestras de unión adhesiva sensible a la presión de 230 mm x 140 mm de tamaño. Tales muestras de unión adhesiva sensible a la presión se pegaron con masa adhesiva sensible a la presión abierta de acuerdo con la invención para un primer ensayo sobre un manguito de impresión (Rotec bluelight Sleeve; superficie de poliuretano 75 Shore D), para un  
 10 segundo ensayo sobre un cilindro de acero comercialmente disponible, en cada caso con un diámetro de 110 mm, de modo que los cantos más cortos de las muestras de unión adhesiva sensible a la presión se habían alineado en dirección longitudinal del manguito o del cilindro y los cantos más largos discurren siguiendo el perímetro. Entonces se retiró el material de revestimiento sobre la capa de masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético. Sobre la capa de caucho sintético así liberada de la muestra de unión adhesiva sensible a la presión se pegó una  
 15 plancha de impresión expuesta en toda su superficie de la empresa DuPont Cyrel HOS® con las dimensiones longitud 230 mm x anchura 140 mm x espesor 2,54 mm se pegó de tal manera que cada uno de los cantos colgaba como un revestimiento sobre la unión adhesiva sensible a la presión subyacente.

15 La aplicación del cliché tuvo lugar aplicándose uno de los cantos más cortos del cliché (canto transversal) a ras con uno de los cantos más cortos de la unión adhesiva sensible a la presión (véase la Figura 3). Entonces se enrolló el cliché desde este canto con un peso de enrollado de acero (anchura mayor que la del cliché, peso 7 kg). El movimiento de enrollado tuvo lugar en dirección longitudinal del cilindro de impresión o del manguito de impresión y en vertical y se realizó de manera continua desde en cada caso un canto longitudinal del cliché hacia el canto longitudinal opuesto del cliché y de nuevo de vuelta. Todo esto se repitió dos veces. La velocidad de enrollado  
 20 ascendió a este respecto en dirección transversal a 10 m/min.

A continuación se retiró el cliché con la mano de nuevo de la unión adhesiva sensible a la presión y se observó si la unión adhesiva sensible a la presión permanecía pegada de forma fiable sobre el sustrato (cilindro, manguito).

25 La prueba se llevó a cabo a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del aire de 50 ± 5 %.

Esquema de valoración:

Caracterización	Valoración
La unión adhesiva sensible a la presión se adhiere muy bien al sustrato durante el montaje; al recolocarse el cliché la unión no se despega del cilindro de impresión o manguito de impresión	+
Unión adhesiva sensible a la presión se adhiere muy bien al sustrato durante el montaje; al recolocarse el cliché la unión se despega del cilindro de impresión o manguito de impresión	o
La unión adhesiva sensible a la presión se adhiere mal o no se adhiere al sustrato durante el montaje	-

30 La valoración permite conclusiones en cuanto a si la unión adhesiva sensible a la presión se adhiere de forma fiable al sustrato respectivo mediante una simple presión en el montaje. También se determinó si la unión adhesiva sensible a la presión permanece adherida de forma fiable, sin formar burbujas y/o sin formar corrugaciones, cuando el cliché de impresión se elimina nuevamente de la unión adhesiva sensible a la presión. Ambos requisitos se requieren regularmente por los clientes en la industria de la impresión, que por un lado esperan fijación segura de la  
 35 plancha en el manguito o cilindro, pero por otro lado son todavía frecuentemente requeridos para ajustar la plancha para fijación en registro; la cinta adhesiva utilizada para el pegado no debe ser dañada y no debe desprenderse.

Valoración del levantamiento de la unión (Prueba 2)

40 El montaje de unión adhesiva sensible a la presión y cliché tuvo lugar tal como para la valoración del comportamiento de montaje, véanse los datos anteriormente, con la fuerza de compresión correspondiente que era necesaria para montar el cliché en toda la superficie y sin levantamiento de cantos. El cilindro de impresión o el manguito de impresión se alinearon de modo que ambos cantos cortos del cliché pegado se encontraban a una altura por encima del eje de giro del cilindro o del manguito (orientado a la zona abierta hacia arriba). La muestra se  
 45 almacenó entonces en un clima de 23 °C y 50 ± 5 % de humedad relativa del aire durante 3 días (72 horas).

Debido al comportamiento de recuperación del cliché este tiende - o también una unión que comprende este cliché – al levantamiento de cantos. La masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético en los lados del cliché (medidas según el ejemplo comparativo 8, véase anteriormente) se selecciona a este respecto de tal manera que no  
 50 tiene lugar una elevación de cantos del cliché de la unión adhesiva sensible a la presión. Según la resistencia del pegado de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención sobre el sustrato respectivo (poliuretano, acero) se levanta conjuntamente a este respecto la unión adhesiva sensible a la presión subyacente (véase la Figura 5; en este caso representado de manera simplificada solo para un canto; 11 = cliché; 12 = unión adhesiva sensible a la presión; 13 = manguito o cilindro). Para la valoración de este comportamiento se determina la  
 55 longitud L de la unión adhesiva sensible a la presión levantada hasta el primer punto de contacto restante con el sustrato (valor medio en cada caso a partir de la evaluación de ambos cantos y tres procesos de medición).

Esquema de evaluación

$L \leq 10 \text{ mm}$	++
$10 \text{ mm} < L \leq 20 \text{ mm}$	+
$20 \text{ mm} < L \leq 30 \text{ mm}$	s
$30 \text{ mm} < L \leq 40 \text{ mm}$	-
$L > 40 \text{ mm}$	--

5 Por medio del método de evaluación anterior pueden realizarse declaraciones sobre si la unión adhesiva sensible a la presión evaluada permanece adherida de manera duradera – es decir, también en el caso de un almacenamiento más largo – sobre el sustrato respectivo, o si se desprende significativamente del mismo. Puesto que aparece con frecuencia en la industria de la impresión, que los clichés de impresión se pegan sobre manguitos o cilindros y estos deben usarse manguitos o cilindros así pegados deben usarse después del primer proceso de impresión para procesos de impresión posteriores, se requiere con frecuencia que las cintas adhesivas empleadas también garanticen durante periodos de tiempo más largos – con el almacenamiento de los manguitos o cilindros de impresión previamente preparados – un pegado fiable de los clichés.

10 La experiencia ha enseñado que las cintas adhesivas ofrecidas por el solicitante para el pegado de planchas de impresión flexibles llevan a penas a reclamaciones de los clientes en cuanto a un levantamiento de la unión en condiciones reales, cuando en la prueba anterior se consigue al menos una valoración o de acuerdo con la escala anterior, mientras que valoraciones negativas (-, --) en esta escala llevan regularmente a quejas de los productos. En cuanto a productos que consiguen buenas valoraciones (+, ++), no se obtuvo hasta el momento ninguna queja significativa debido al levantamiento de la unión en condiciones reales.

15 Valoración de la corrugación en el desmontaje de la plancha (Prueba 3)

20 Los especímenes de prueba se montaron como para la valoración de las características de montaje – ver información anterior - con la fuerza aplicada correspondiente necesaria para montar el cliché sobre el área completa y sin levantar los bordes. Después del almacenamiento durante tres días a 23°C y una humedad relativa de  $50 \pm 5\%$ , el cliché se retiró de la unión adhesiva sensible a la presión a mano a una velocidad de aproximadamente 300 mm/min y un ángulo de aproximadamente 90° (en este sentido, véase la Figura 6)

25 Aquí, las observaciones se hicieron en cuanto a si, durante la eliminación del cliché (11), una corrugación (W) desarrollada en el punto de eliminación en la unión adhesiva sensible a la presión (12) que permanece en el manguito de impresión o cilindro de impresión (13). Cualquier corrugación, si se forma, propagada regularmente a través de la unión adhesiva sensible a la presión en eliminación adicional, con la ubicación de la eliminación.

30 La más eficaz la adhesión de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención al sustrato, la menor la tendencia a desarrollar corrugación. Para evaluar la magnitud de tales corrugaciones, una medición se hizo de su altura en mm (se indica el valor medio de seis especímenes de cinta adhesiva producidos idénticamente).

35 Esquema de evaluación (altura de corrugación h)

Sin corrugación	++
$h \leq 0,5 \text{ mm}$	+
$0,5 \text{ mm} < h \leq 1,0 \text{ mm}$	s
$1,0 \text{ mm} < h \leq 1,5 \text{ mm}$	-
$h > 1,5 \text{ mm}$	-

Valoración del comportamiento de desmontaje de la unión adhesiva sensible a la presión (pruebas 4 y 5)

40 Las cinta adhesivas utilizadas para la fijación de clichés se requiere que permanezcan firmemente unidas en el desmontaje del cliché (véase más arriba), pero sin embargo para ser posteriormente extraíble sin dejar residuos, incluso sin la aplicación sustancial de la fuerza.

45 Posteriormente a la valoración de la corrugación, por lo tanto, se realizó una valoración del comportamiento de desmontaje de la unión adhesiva sensible a la presión, quitándolo a mano del cilindro de impresión o manguito de impresión, con especímenes de prueba producidos de forma idéntica la prueba, en cada caso, en una primera serie experimental (tres experimentos) fuertemente (Prueba 4) y en una segunda serie experimental (otra vez tres experimentos) en un ángulo de aproximadamente 90° y una velocidad de aproximadamente 300 mm min (prueba 5). El parámetro evaluado en cada caso fue la fuerza subjetiva que debía ser aplicada. El esquema de valoración a continuación se creó de tal manera que una aplicación de la fuerza que se caracteriza por "o" fue considerada por personas experimentadas en la técnica que es aceptable para la aplicación. La valoración negativa ("-") se considera que ya no es aceptable para uso diario.

## ES 2 609 880 T3

### Esquema de valoración

Baja aplicación de fuerza	+
Aplicación de fuerza moderada	o
Alta aplicación de fuerza	-

Valoración de los residuos sobre cilindro o manguito (Prueba 6)

- 5 Después del desmontaje de la unión adhesiva sensible a la presión del cilindro o manguito se valoró si de la unión adhesiva sensible a la presión (en particular de la capa de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención) habían quedado residuos.

10 Esquema de valoración (se indica en cada caso la superficie  $f$  de los residuos sobre el sustrato respectivo como fracción (en porcentaje) de la superficie de cinta adhesiva pegada originalmente)

$f \leq 1 \%$	++
$1 \% < f \leq 2 \%$	+
$2 \% < f \leq 3 \%$	o
$3 \% < f \leq 4 \%$	-
$F > 4 \%$	--

Valoración de la resistencia a disolventes (Prueba 7)

- 15 Una unión adhesiva sensible a la presión V2 fue producido en línea con la descripción para producir una unión adhesiva sensible a la presión 5, pero en lugar de la composición de caucho sintético descrito para una unión adhesiva sensible a la presión 5, en los lados de la unión de cliché, se utilizó un masa adhesiva sensible a la presión de acrilato (en cuanto al ensayo comparativo 3) (espesor de esta capa de la acrilato masa adhesiva sensible a la presión: 50  $\mu\text{m}$ ). Una vez más, desde la unión adhesiva sensible a la presión de doble lado V2 bajo investigación, especímenes de unión adhesiva sensible a la presión que miden 230 mm x 140 mm fueron cortados.

- 20 Los especímenes de prueba se montaron para la valoración de las características de montaje - ver detalles anteriores - con la fuerza aplicada correspondiente necesaria para montar el cliché sobre su área completa y sin levantamiento de bordes. Inmediatamente después del montaje, el cilindro o manguito de impresión alinearon de forma que ambos bordes cortos del cliché unido estaban situados a una altura por encima del eje de rotación del cilindro o manguito (región abierta alineada hacia arriba).

- 25 Una botella de aerosol fue utilizada para aplicar una mezcla de disolventes (1/8 de acetato de etilo/1/8 de n-propanol/6/8 de etanol) durante 1 minuto a uno de los bordes, de manera que este borde estaba continuamente bajo la influencia de disolvente. La cantidad de disolvente aplicada fue suficiente para humedecer el borde en cuestión de forma permanente con el disolvente (condiciones de prueba: 23<sup>o</sup>C, humedad relativa de 50  $\pm$  5%, cantidad de disolvente aplicado total en un minuto: 3,5 ml).

- 30 Después del final del período de humectación, el cilindro o manguito se colocó en posición vertical, permitiendo que el exceso de disolvente se escurra.

- 35 La observación se llevó a cabo para determinar si el borde humedecido del laminado formado del cliché y una unión adhesiva sensible a la presión se había levantado del sustrato en cuestión (cilindro o manguito). Una medición de levantamiento de los bordes aquí fue la longitud  $L$ , medida 60 minutos después del final del período de humectación en la dirección tangencial, de la sección de una unión adhesiva sensible a la presión ya no está unido (es decir, la longitud de la sección levantada), medida desde el extremo libre hasta el primer punto todavía unido (véase asimismo la Figura 5: 11 = cliché de impresión, 12 = unión adhesiva sensible a la presión, 13 = cilindro de impresión,  $L$  = longitud de la sección levantada del unión adhesiva sensible a la presión).

### Esquema de valoración:

Levantamiento de cantos tras influencia de disolvente	Valoración
$L \leq 50 \text{ mm}$	++
$50 \text{ mm} < L \leq 80 \text{ mm}$	+
$80 \text{ mm} < L \leq 110 \text{ mm}$	o
$110 \text{ mm} < L \leq 140 \text{ mm}$	-
$L > 140 \text{ mm}$	--

- 45 La experiencia ha enseñado que las cintas adhesivas ofrecidas por el solicitante para el pegado de planchas de impresión flexibles llevan a penas a reclamaciones de los clientes en cuanto a un levantamiento de cantos en condiciones reales, cuando en la prueba anterior (es decir, bajo una influencia de disolvente drástica) se consigue al menos una valoración o de acuerdo con la escala anterior, mientras que valoraciones negativas (-, --) en esta escala llevan regularmente a quejas de los productos. En cuanto a productos que consiguen buenas valoraciones (+, ++), no se obtuvo hasta el momento ninguna queja significativa debido al levantamiento de cantos bajo influencia de

- 50

disolvente en condiciones reales.

Medición del recorrido de microcizallamiento / estado de reticulación (Prueba 8)

5 La disposición de medición está ilustrada en la Figura 7.  
Secciones de medición de 10 mm x 50 mm se cortaron de la cinta adhesiva a, y el espécimen de cinta adhesiva resultante (71) se une a un cliché de prueba de acero que puede ser calentado, pulido (72), 13 mm de ancho y se limpia con acetona, de tal manera que la dirección longitudinal del espécimen de cinta adhesiva fue alineado en la dirección transversal del cliché de acero, el área de unión tenía unas dimensiones de  $l \times b = 13 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , y la cinta adhesiva sobresale más allá del cliché de acero por un lado en una sección con una longitud  $z = 2 \text{ mm}$ . Para la fijación, la cinta adhesiva se enrolló posteriormente en seis veces con un rodillo de acero de 2 kg a una velocidad de 10 m/min. En el lado de la cinta adhesiva (71) alejada del cliché de acero (72), la cinta adhesiva (71) se reforzó, a ras con el borde que sobresale más allá del cliché de acero por la sección con una longitud  $Z$ , y con una tira adhesiva estable (73) (Dimensiones de 4 mm x 25 mm; lámina PET portadora 190  $\mu\text{m}$  de espesor), que sirvió de apoyo a un sensor de recorrido (no ilustrado).

20 La disposición así preparada previamente se suspendió verticalmente de tal manera que la sección con una longitud  $z$ , sobresale el cliché de acero (72), del espécimen de la cinta adhesiva (71) estaba apuntando hacia arriba. El cliché de prueba de acero (72) con la muestra unida (71) se calentó a 40°C y el espécimen de cinta adhesiva (71) en virtud de la medición se cargó en el extremo inferior con un peso (75) de 100 g a través de un soporte (74) en el tiempo  $t_0 = 0$ . Usando el sensor de recorrido, las mediciones se hicieron de la deformación de la muestra bajo cizallamiento durante un tiempo de 15 horas (que inicia en el  $t_0$ ) a una temperatura de 40° y una humedad relativa del aire de  $50 \pm 5\%$ .

25 El resultado reportado es la distancia de cizallamiento después de 15 minutos (valor máximo, la distancia recorrida hacia abajo por el borde superior de la muestra durante la medición) en  $\mu\text{m}$ . El recorrido de cizallamiento así medido es una medida cuantitativa del estado de reticulación de la muestra bajo medición.

Valoración de la fuerza adhesiva en una prueba de desprendimiento T (Prueba 9)

30 Especímenes adicionales de cinta adhesiva se produjeron cada uno de la siguiente manera:

35 Cintas adhesivas a base de monómero en una mezcla de 67% en peso de acrilato de butilo, 10% en peso de N-terc-butilacrilamida 15% en peso de acrilato de estearilo, y 3% en peso de ácido acrílico, 0,06 partes en peso de agente reticulante por peso de tetraglicidil-meta-xilenodiamina por 100 partes de polímero, se produjeron como se ha indicado anteriormente.

40 Cintas adhesivas de doble cara c compuestas de un poli(tereftalato de etileno) (PET) lámina de 23  $\mu\text{m}$  de espesor, una capa de 50  $\mu\text{m}$  de un masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético (como en el Ejemplo comparativo 8) en un lado de la lámina de PET, y una capa de un 20  $\mu\text{m}$  de un adhesivo de laminación en el otro lado de la lámina de PET, la capa de masa adhesiva sensible a la presión de caucho sintético de la misma que ha sido revestida con un material de revestimiento compuesto de lámina de PET grabada de 23  $\mu\text{m}$  de espesor, se aplicaron por la capa del adhesivo de laminación en cada caso a un soporte de espuma pretratado con corona de doble lado (de 100  $\text{Wmin/m}^2$ ; aire de gas de procedimiento, velocidad de la banda 30 m/min, distancia de los electrodos de superficie de la espuma bajo tratamiento 2,0 mm) (espuma de PE-EVA con un espesor de 500  $\mu\text{m}$  y una densidad de 270  $\text{kg/m}^3$ ), para dar un sistema de múltiples capas. Las cintas adhesivas fueron en algunos casos no pretratadas con corona en el lado adhesivo libre, en algunos casos fueron pretratadas con corona con diferentes intensidades y con diferentes gases de procedimiento (por dosis y gases de procedimiento, ver Tabla 8; velocidad de la cinta en cada caso 30 m/min, distancia de los electrodos de la superficie de masa adhesiva sensible a la presión bajo tratamiento en cada caso 1,3 mm).

50 Posteriormente, la masa adhesiva sensible a la presión de cinta adhesiva b fue laminada por el lado adhesivo expuesto (superficie adhesiva opcionalmente pretratada con corona, inventiva) al lado expuesto del soporte de espuma de en cada caso uno de los sistemas de múltiples capas producidos anteriormente, se garantizará que un tiempo de pretratamiento de 5 minutos no se ha excedido entre el pretratamiento de corona de las dos superficies para laminación y el procedimiento de laminación.

60 El espécimen de prueba con una longitud de 200 mm y una anchura de 20 mm se cortaron de los productos resultantes. Esto fue seguido por almacenamiento durante siete días a 23°C y 50% +/- 5% de humedad relativa del aire.

65 Para la medición de la resistencia de unión - con respecto al principio de medición, ver la Figura 8 - de la masa adhesiva sensible a la presión inventivo (81) en el soporte de espuma (82) como una función del pretratamiento de corona del adhesivo, la capa (81) de masa adhesiva sensible a la presión, junto con la lámina de PET (83) sobre la misma, se separó un poco de la capa de espuma (82) en un extremo del espécimen de prueba (K), y el espécimen de prueba (K) se sujeta en una máquina de prueba de tracción Zwick tal que la geometría, vista desde el lado,

correspondía a "T": el extremo del espécimen de prueba del cual el adhesivo se había desprendido un poco, en este caso, el sistema de múltiples capas restante compuesto de espuma (82) y el adhesivo de laminación de la secuencia de capa/lámina de PET /capa del adhesivo/material de revestimiento (84), se sujeta en un medio de montaje firma (85), mientras que el extremo despegado, compuesto de un adhesivo inventivo (81) y la lámina de PET (83) , se sujeta en un medios de sujeción móvil (86). El otro extremo (87) del espécimen de prueba (K) se mantuvo firmemente de modo que cuando el medio de sujeción (86) se jala en la dirección de la flecha, el ensamble de adhesivo inventivo (81) y la espuma (82) se separaron adicionalmente y la forma T del espécimen de prueba (K) se mantuvo. La fuerza de tracción (F) requerida para despegar el adhesivo de acuerdo con la invención (81) del soporte de espuma (82) corresponde a la fuerza de liberación.

La resistencia de unión se determinó en el desprendimiento T bajo condiciones de prueba de temperatura de 23°C y humedad relativa de 50% +/- 5%, para dos diferentes velocidades de tracción. Los resultados de la medición se indican en N/cm y se han promediado de tres mediciones.

Resultaos

Resultados de la variación de la composición de masas adhesivas sensibles a la presión

Para la caracterización de las propiedades de los ejemplos de acuerdo con la invención se llevaron a cabo series de ensayos en los que, independientemente entre sí, se varió el porcentaje de acrilamida N-alkil-sustituida (en este caso a modo de ejemplo N-terc-butilacrilamida) y la cantidad de ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico con un resto alquilo lineal con al menos 12 átomos de C en el resto alcohol (en este caso a modo de ejemplo acrilato de estearilo). Las variaciones comprende una masa adhesiva sensible a la presión reconocida como excelente (Ejemplo B1), que puede integrarse por lo tanto en todas las series de mediciones, y comprenden en cada caso realizaciones no de acuerdo con la invención en los intervalos límite (fuera de los intervalos reivindicados) como ensayos comparativos.

Los resultados muestran que mediante la elección de la composición monomérica adecuada, en el intervalo reivindicado, se obtuvo una masa adhesiva sensible a la presión que cumple los requisitos para una aplicación en la impresión flexográfica, en particular en lados del manguito de impresión o del cilindro de impresión (ejemplos de acuerdo con la invención; ningún resultado de valoración negativo). Si se seleccionan los componentes de la composición monomérica en cada caso en el intervalo preferido, entonces se observaban solo resultados de valoración buenos o muy buenos (Ejemplos B1, B3, B6, B7). Por el contrario, ninguna de las masas adhesivas del estado de la técnica mostraba un perfil que satisfaga todos los requisitos.

A este respecto las masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención garantizan buenos resultados tanto sobre el manguito de impresión, es decir una superficie de poliuretano, como sobre el cilindro de impresión, es decir, una superficie de acero.

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Masas adhesivas sensibles a la presión comparativas (Estado de la técnica)	V1	+	--	--	+	+	++	--
	V2	+	+	--	+	+	++	+
	V3	+	++	-	-	-	n.d.	++
	V4	+	+	n.d.	o	o	o	-
	V5	+	+	n.d.	-	-	o	o
	V6	+	+	n.d.	-	-	o	o
	V7	+	--	--	+	+	++	--
	V8	+	++	++	+	+	++	--
B1	+	++	+	+	+	++	+	

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Variación cantidad de Variación cantidad de NTBAM de NTBAM	V9	o	+	++	-	-	o	+
	B2	o	+	++	o	o	+	+
	B3	+	++	++	+	+	+	+
	B4	+	++	o	+	+	++	o
	V10	+	o	-	+	+	++	-
Variación cantidad de acrilato de estearilo	V11	+	++	++	-	o	o	+
	B5	+	++	++	o	+	+	+
	B6	+	++	++	+	+	++	+
	B7	+	+	+	+	+	++	+
	B8	o	+	o	+	+	++	+
	V12	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.= ningún dato/no determinado

5 Tabla 3: Resultados de las valoraciones de idoneidad para la aplicación en la variación de la composición de masa adhesiva sensible a la presión (Prueba 1 a 7) sobre el manguito de impresión (superficie de poliuretano)

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Masas adhesivas sensibles a la presión comparativas (Estado de la técnica)	V1	+	+	o	+	+	++	-
	V2	+	+	--	+	+	++	+
	V3	+	++	-	-	-	n.d.	++
	V4	+	+	n.d.	o	o	o	-
	V5	+	+	n.d.	-	-	o	o
	V6	+	+	n.d.	-	-	o	o
	V7	+	--	--	+	+	++	--
	V8	+	++	++	+	+	++	--
	B1	+	++	+	+	+	++	+

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Variación cantidad de NTBAM	V9	+	+	++	-	-	-	+
	B2	+	++	++	o	o	o	+
	B3	+	++	++	+	+	+	+
	B4	+	++	o	+	+	++	o
	V10	+	o	-	+	+	++	-
Variación cantidad de acrilato de estearilo	V11	+	++	++	-	o	o	+
	B5	+	++	++	o	+	+	+
	B6	+	++	++	+	+	++	+
	B7	+	+	+	+	+	++	+
	B8	o	+	o	+	+	++	+
	V12	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.= ningún dato/no determinado

5 Tabla 4: Resultados de las valoraciones de idoneidad para la aplicación en la variación de la composición de masa adhesiva sensible a la presión (Prueba 1 a 7) sobre el cilindro de impresión (superficie de acero)

Resultados de la variación de agente reticulante y de las mediciones de recorrido de microcizallamiento

10 Por medio de las series de medición puede reconocerse que el estado de reticulación de los ejemplos comparativos muy adecuados corresponde a un recorrido de microcizallamiento de acuerdo con el método de medición definido anteriormente, que se encuentra en el intervalo entre 100 µm y 300 µm (todos los ejemplos de acuerdo con la invención), mientras que los ejemplos con los mejores resultados presentan un recorrido de microcizallamiento en el intervalo de 125 a 250 µm (Ejemplos B1, B10, B11, B14, B15).

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Variación cantidad de agente reticulante epóxido	B1	+	++	+	+	+	++	+
	V13	+	o	o	-	-	-	-
	B9	+	+	+	o	+	+	o
	B10	+	++	++	+	+	++	+
	B11	+	++	++	+	+	++	+
	B12	+	+	+	+	+	++	o
	V14	+	o	-	+	+	++	-

15

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
Variación cantidad de agente reticulante quelato de Al	V15	+	o	o	--	--	-	--
	B13	+	+	+	+	+	+	o
	B14	+	++	++	+	+	++	+
	B15	+	++	++	+	+	++	+
	B16	+	+	+	+	+	++	o
	V16	+	o	--	+	+	++	-

Tabla 5: Resultados de las valoraciones de idoneidad para la aplicación en la variación de agente reticulante y cantidad de agente reticulante (Prueba 1 a 7) sobre el manguito de impresión (superficie de poliuretano)

5

	Ejemplo	Montaje (Prueba 1)	Levantamiento de unión (Prueba 2)	Corrugación (Prueba 3)	Desmontaje, súbito (Prueba 4)	Desmontaje, 300 mm/min (Prueba 5)	Residuos (Prueba 6)	Resistencia al disolvente (Prueba 7)
	B1	+	++	+	+	+	++	+
Variación cantidad de agente reticulante epóxido	V13	+	o	o	-	-	-	--
	B9	+	+	+	o	+	+	o
	B10	+	++	++	+	+	++	+
	B11	+	++	++	+	+	++	+
	B12	+	+	+	+	+	++	o
	V14	+	o	--	+	+	++	-
Variación cantidad de agente reticulante quelato de Al	V15	+	o	o	--	--	-	--
	B13	+	+	+	o	o	+	o
	B14	+	++	++	+	+	++	+
	B15	+	++	++	+	+	++	+
	B16	+	+	+	+	+	++	o
	V16	+	o	--	+	+	++	-

Tabla 6: Resultados de las valoraciones de idoneidad para la aplicación en la variación de agente reticulante y cantidad de agente reticulante (Prueba 1 a 7) sobre el cilindro de impresión (superficie de acero)

10

Tabla 7: Resultados de las mediciones del recorrido de microcizallamiento (Prueba 8)

Ejemplo	Recorrido de microcizallamiento [µm]
B1	182
V13	606
B9	290
B10	242
B11	131

Ejemplo	Recorrido de microcizallamiento [ $\mu\text{m}$ ]
B12	105
V14	66
V15	320
B13	277
B14	224
B15	155
B16	101
V16	41

Resultados de los ensayos con respecto al tratamiento de corona

5 Mediante las mediciones en la prueba de desprendimiento T se mostró que mediante el pretratamiento de corona no solo de la capa de espuma, sino también de la capa de masa adhesiva de acuerdo con la invención pudo mejorarse significativamente el anclaje entre estas dos capas (fuerza de separación).

Tabla 8: Resultados de la prueba de desprendimiento T (Prueba 9) y las condiciones de medición usadas en cada caso

Dosis para el pretratamiento de corona de la espuma [ $\text{W min/m}^2$ ]	Dosis para el pretratamiento de corona de la masa adhesiva [ $\text{W min/m}^2$ ]	Gas de proceso	Velocidad de desprendimiento [ $\text{mm/min}$ ]	Fuerza de separación [ $\text{N/cm}$ ]
100	- <sup>#</sup>	-	300	3,2
100	- <sup>#</sup>	-	30	2,4
100	33	aire	300	3,0
100	33	aire	30	2,5
100	50	aire	300	7,1
100	50	aire	30	4,9
100	66	aire	300	3,3
100	66	aire	30	2,9
100	33	nitrógeno	300	3,3
100	33	nitrógeno	30	2,8
100	50	nitrógeno	300	6,7
100	50	nitrógeno	30	4,6
100	66	nitrógeno	300	3,5
100	66	nitrógeno	30	2,8

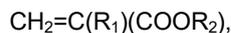
<sup>#</sup> sin pretratamiento de corona de la masa adhesiva

10

## REIVINDICACIONES

1. Masa adhesiva sensible a la presión, que comprende al menos un componente de polímero a base de una mezcla monomérica que contiene al menos los siguientes monómeros:

i.a) del 50 al 89,5 % en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico con la siguiente fórmula:



en la que

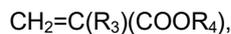
$\text{R}_1 = \text{H}$  y  $\text{R}_2$  es un resto alquilo lineal con 2 a 10 átomos de C o un resto alquilo no cíclico, ramificado con al menos 4 átomos de C

y/o

$\text{R}_1 = \text{CH}_2$  y  $\text{R}_2$  es un resto alquilo lineal con 8 a 10 átomos de C o un resto alquilo no cíclico, ramificado con al menos 10 átomos de C,

i.b) del 5 al 20 % en peso de al menos una acrilamida N-alquil-sustituida

i.c) del 5 al 25 % en peso de al menos un éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico con la siguiente fórmula:



en la que  $\text{R}_3 = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un resto alquilo lineal con al menos 12 átomos de C;

i.d) del 0,5 al 5 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, refiriéndose los datos de cantidades en cada caso a la mezcla monomérica.

2. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que como acrilamida N-alquil-sustituida en el sentido del monómero i.b) se emplean N-butilacrilamida, N-sec-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-diisopropilacrilamida, N,N-dibutilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y/o N,N-dietilacrilamida.

3. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_3)(\text{COOR}_4)$ , en la que  $\text{R}_4$  es un resto alquilo lineal con al menos 12 átomos de C, en el sentido del monómero i.c) se emplea acrilato de estearilo y/o metacrilato de estearilo.

4. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que en el caso del componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión se trata de uno que se basa en más del 99 % en peso en monómeros de (met)acrilo.

5. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que en el caso del componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión se trata de uno que se basa en el 100 % en peso en monómeros de (met)acrilo.

6. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, caracterizada por que en el caso de los monómeros de (met)acrilo se trata exclusivamente de monómeros de (met)acrilo de acuerdo con las definiciones i.a) a i.d).

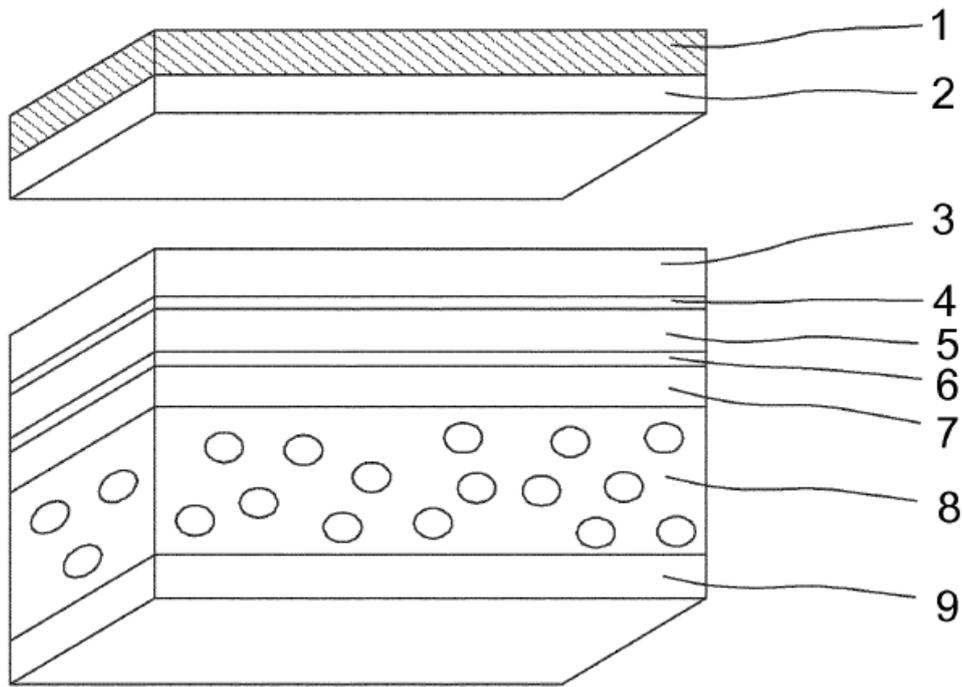
7. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el componente de polímero de la masa adhesiva sensible a la presión se basa en una mezcla monomérica, que además de los monómeros i.a) a i.d) comprende hasta el 10 % en peso, con respecto a la mezcla monomérica, de

ii.) monómeros copolimerizables adicionales.

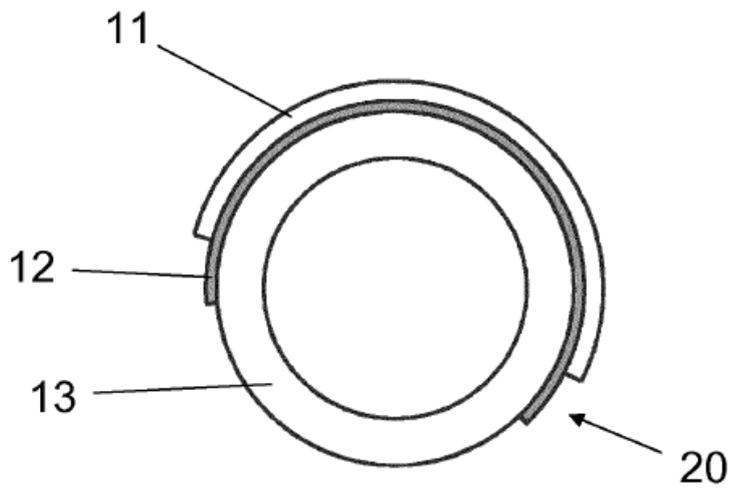
8. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que como monómeros copolimerizables adicionales en el sentido del grupo ii.) se emplean completamente o en parte monómeros con al menos un enlace carbono-carbono mono- o poliinsaturado y/o completamente o en parte aquellos con al menos un enlace carbono-heteroátomo mono- o poliinsaturado.

9. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente de polímero o los componentes de polímero que se basan en mezclas monoméricas que comprenden los monómeros i.a) a i.d) constituyen al menos el 90 % en peso de la masa adhesiva sensible a la presión.

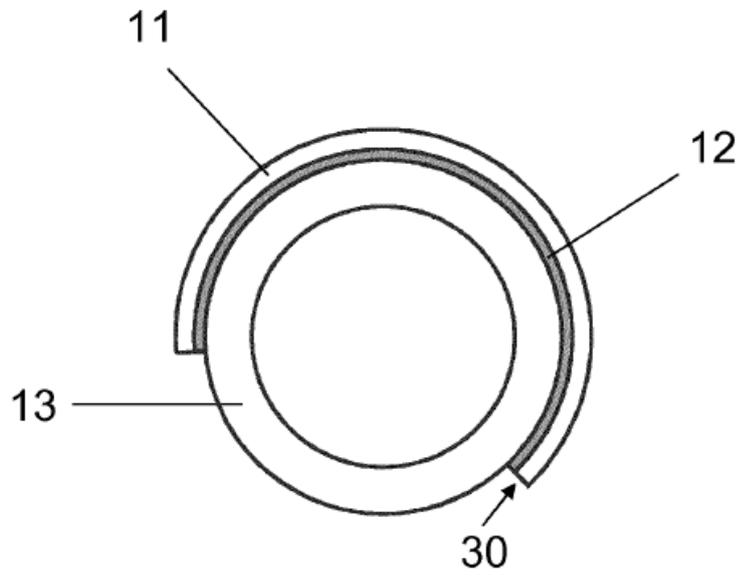
10. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que el componente de polímero o los componentes de polímero que se basan en mezclas monoméricas que comprenden los monómeros i.a) a i.d) constituyen más del 99,9 % en peso de la masa adhesiva sensible a la presión.
- 5 11. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que no está contenido ningún compuesto de oligómero y de polímero (inferior), cuyo peso molecular promedio en número  $M_n$  no asciende a más de 5.000 g/mol.
- 10 12. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se encuentra en forma reticulada, correspondiendo su estado de reticulación a un recorrido de microcizallamiento - con respecto al cizallamiento en 15 min de una pieza plana con un tamaño inicial de 13 mm x 10 mm con un grosor correspondiente a un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup> con una carga con 1,0 N en la dirección de la mayor extensión longitudinal a 40 °C – de entre 100 µm y 300 µm.
- 15 13. Procedimiento para la producción de una masa adhesiva sensible a la presión reticulada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en primer lugar mediante polimerización por radicales de una mezcla monomérica que comprende los monómeros i.a) a i.d) se prepara un componente de polímero, durante o después de la polimerización se añade al menos un agente reticulante térmico, se añaden al componente de polímero opcionalmente componentes de polímero adicionales a base de una mezcla monomérica que comprende los monómeros i.a) a i.d) y/o dado el caso aditivos adicionales, y la masa adhesiva sensible a la presión mezclada con el agente reticulante se reticula mediante aporte de energía térmica hasta un punto tal que su estado de reticulación corresponde a un recorrido de microcizallamiento - con respecto al cizallamiento en 15 min de una pieza plana con un tamaño inicial de 13 mm x 10 mm con un grosor correspondiente a un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup> con una carga con 1,0 N en la dirección de la mayor extensión longitudinal a 40 °C – de entre 100 µm y 300 µm.
- 20 25 14. Masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la reivindicación 12 o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada por que el estado de reticulación corresponde a un recorrido de microcizallamiento - con respecto al cizallamiento en 15 min de una pieza plana con un tamaño inicial de 13 mm x 10 mm con un grosor correspondiente a un gramaje de 50 g/m<sup>2</sup> con una carga con 1,0 N en la dirección de la mayor extensión longitudinal a 40 °C – de entre 125 µm y 250 µm.
- 30 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que como agentes reticulantes térmicos se emplean agentes reticulantes que reaccionan covalentemente y/o agentes reticulantes coordinativos.
- 35 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que como agentes reticulantes que reaccionan covalentemente se emplean epóxidos, isocianatos y/o aziridinas y/o por que como agentes reticulantes coordinativos se emplean quelatos metálicos.
- 40 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado por que como agente reticulante se emplea N,N,N',N'-tetraquis(oxiranilmetil)-1,3-bencendimetanamina en una cantidad de 0,03 a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente de polímero (sin disolvente).
- 45 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado por que se emplea N,N,N',N'-tetraquis(oxiranilmetil)-1,3-bencendimetanamina en una cantidad de 0,04 a 0,07 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente de polímero (sin disolvente).
- 50 19. Uso de una masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 o de una masa adhesiva sensible a la presión producida de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 18 para el pegado de planchas de impresión flexibles sobre superficies curvadas.



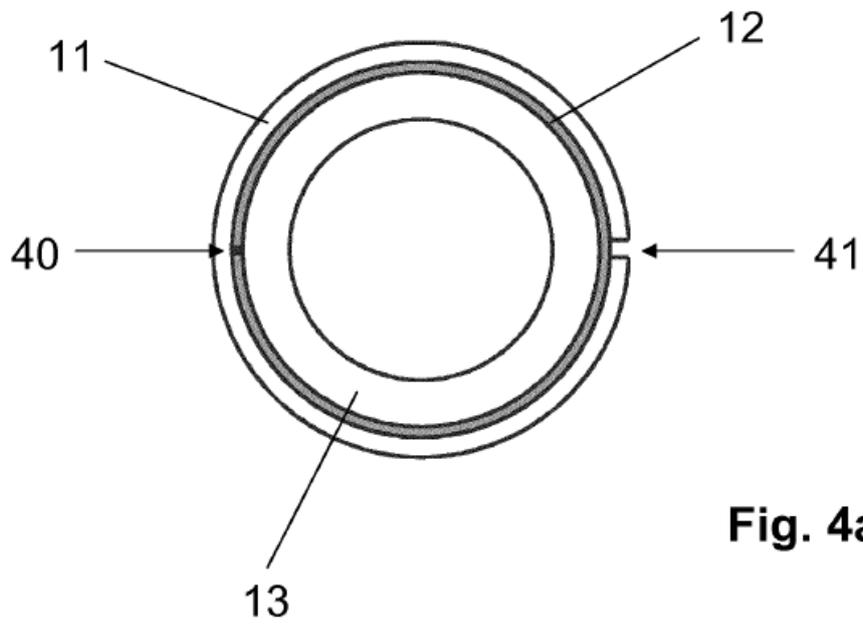
**Fig. 1**



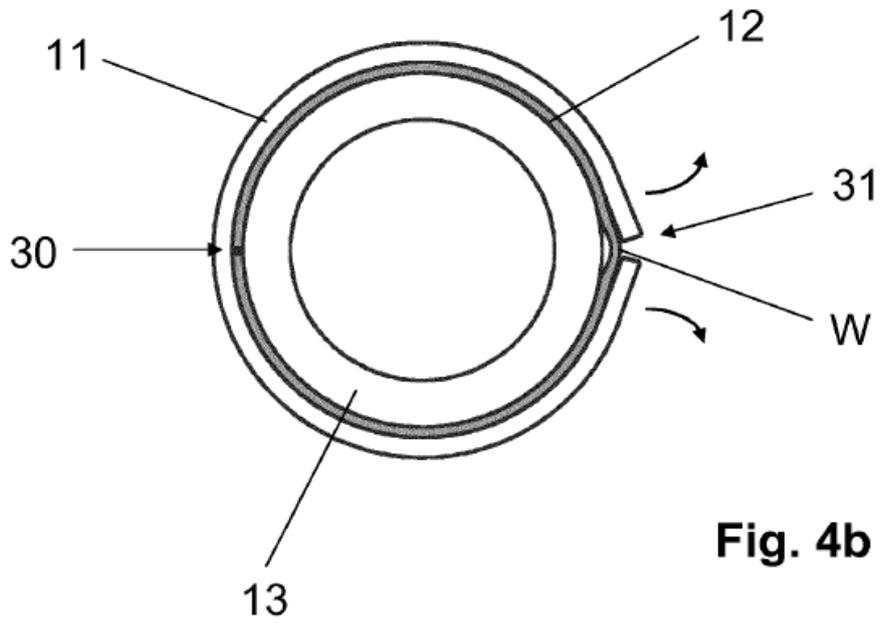
**Fig. 2**



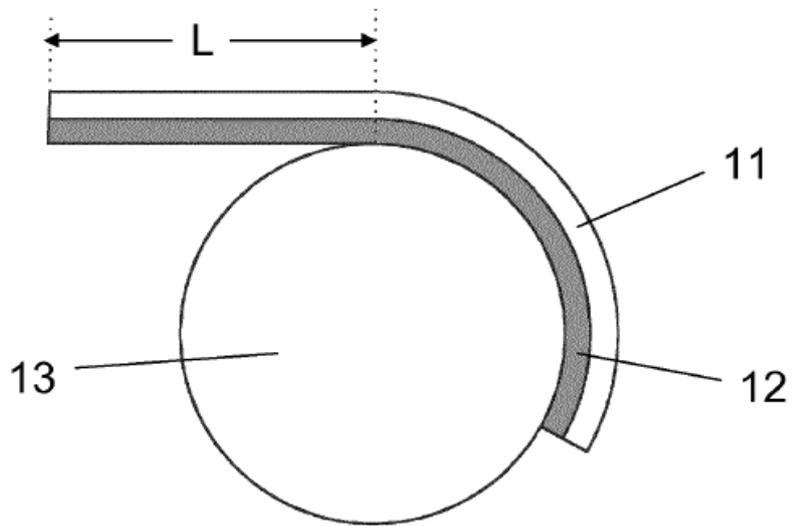
**Fig. 3**



**Fig. 4a**



**Fig. 4b**



**Fig. 5**

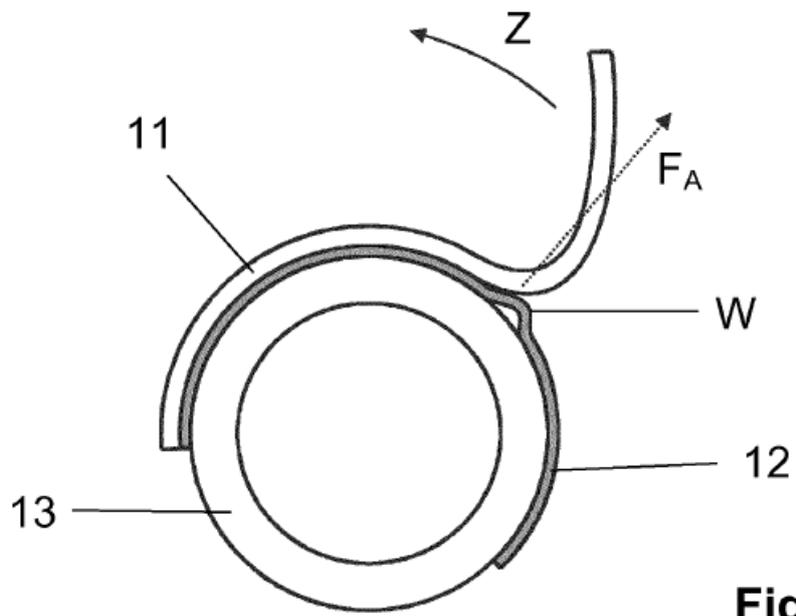


Fig. 6

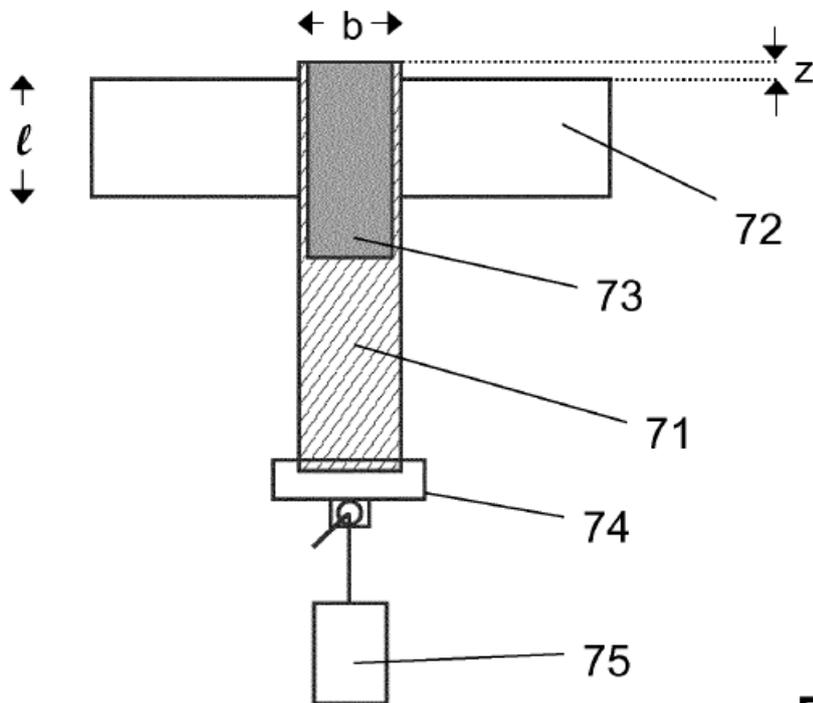
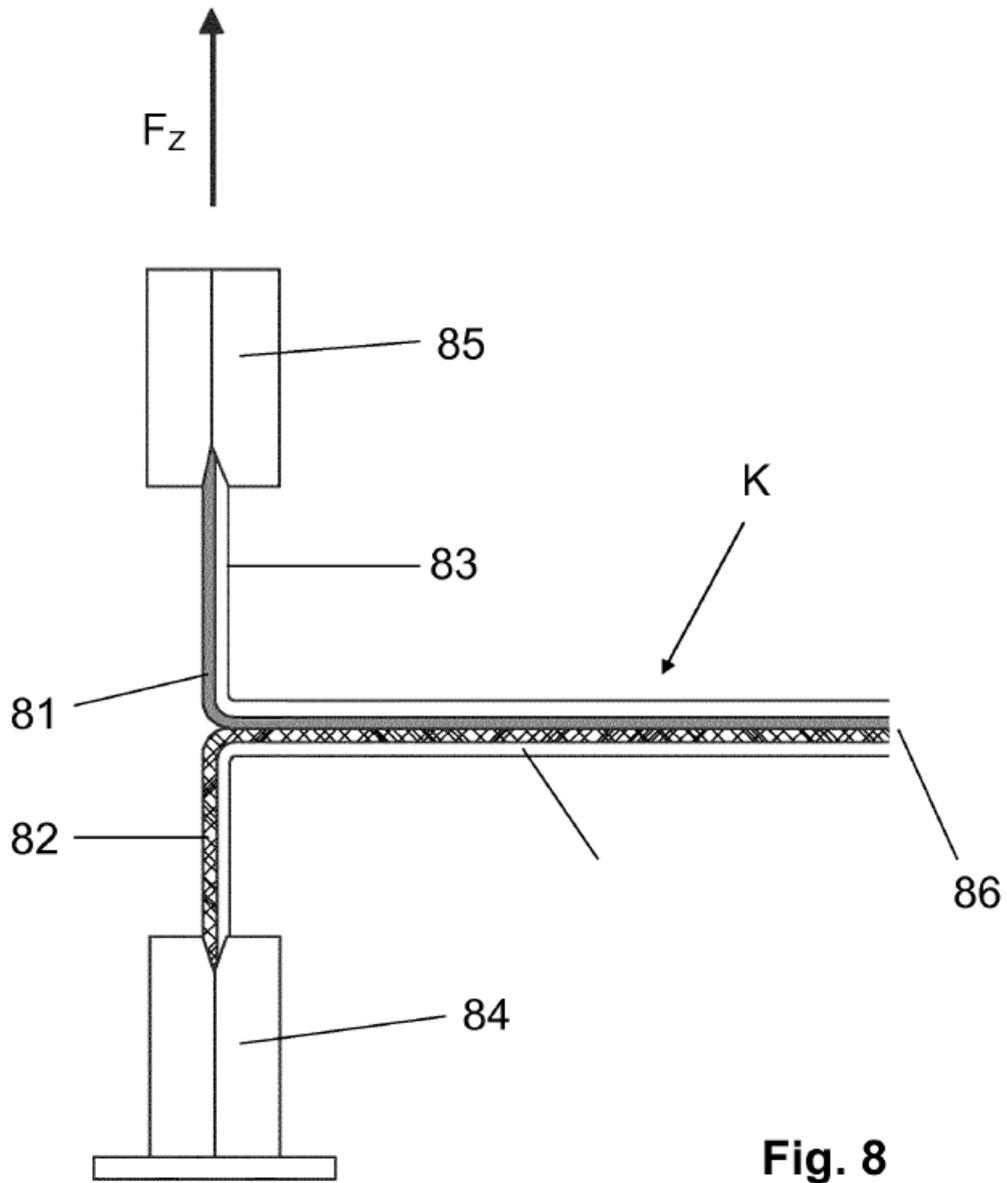


Fig. 7



**Fig. 8**