

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 229**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/06</b>	(2006.01)
<b>C09J 7/02</b>	(2013.01)
<b>C09J 151/06</b>	(2006.01)
<b>C09J 133/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 220/18</b>	(2006.01)
<b>B32B 37/12</b>	(2006.01)
<b>C08F 279/02</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/32</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/36</b>	(2006.01)
<b>C09J 151/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/075005**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082219**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14799792 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3077470**

54 Título: **Producto de múltiples capas**

30 Prioridad:

**03.12.2013 DE 102013224774**

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

**28.03.2018**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
Hugo-Kirchberg-Strasse 1  
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

**PAPENBROOCK, MARTEN y  
PRENZEL, DR. ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 661 229 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

Producto de múltiples capas

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un producto de múltiples capas, que comprende al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato; y una composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre esta capa. La composición de polímero de múltiples fases comprende un copolímero tipo peine (A), que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua, así como al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A). La presente invención se refiere además a bandas adhesivas, que comprenden el producto de múltiples capas de acuerdo con la invención, así como al uso del producto de múltiples capas para la adhesión de objetos, en particular para la adhesión de objetos con superficies no polares. Igualmente se describe un procedimiento para la fabricación del producto de múltiples capas.

15 Estado de la técnica general

Los productos adhesivos sensibles a la presión a base de acrilatos se conocen por el estado de la técnica. Las masas adhesivas a base de acrilato son adecuadas debido a su estabilidad frente a productos químicos especialmente para la adhesión en aplicaciones industriales. Sin embargo es desventajoso de las composiciones conocidas que es difícil su aplicación sobre sustratos con superficie de baja energía (los denominados materiales "low surface energy", a continuación también materiales "LSE"). Esto se manifiesta por un lado en la fuerza adhesiva de las masas adhesivas sensibles a la presión conocida sobre sustratos no polares tal como polipropileno o acero revestido con laca LSE, así como, por otro lado en la velocidad con la que se consiguen las máximas fuerzas adhesivas. Como causa principal para las bajas fuerzas adhesivas de masas adhesivas sensibles a la presión a base de acrilato conocidas sobre superficies no polares se considera la diferencia de las energías de superficie de las composiciones de polímero conocidas y de los materiales LSE, así como la falta de puntos de conexión adecuados dentro de las superficies LSE para enlaces covalentes o fuertemente no covalentes. La adhesión entre composiciones de polímero a base de acrilato conocidas y superficies LSE se basa en este sentido esencialmente en fuerzas de van-der-Waals más débiles.

Un planteamiento para la formación de fuerzas adhesivas más altas entre superficies LSE y composiciones de polímero a base de poliacrilatos consiste en el uso de resinas adhesivas. Otro planteamiento usa las denominadas imprimaciones, es decir agentes adhesivos para elevar la energía de superficie de los sustratos LSE. Mientras que el uso de imprimaciones es básicamente costoso, conduce el uso de resinas adhesivas a una reducción de la cohesión de la composición de polímero, lo que puede conducir a una ruptura de la unión bajo carga. Una pérdida de la cohesión de este tipo es especialmente crítica cuando la correspondiente composición de polímero se usa para la adhesión de objetos, que están expuestos a fuerzas especiales, tales como por ejemplo sacudidas. Las correspondientes sacudidas se observan en caso de piezas de construcción en el sector automovilístico, en particular en la zona de la carrocería o en el compartimento del motor.

Debido a numerosos avances en el sector de las pinturas y lacas, sobre las que deben adherirse temporal o permanentemente bandas adhesivas, resulta precisamente en el sector automovilístico el deseo de bandas adhesivas que presenten buenas fuerzas adhesivas también sobre superficies no polares, sin que debieran realizarse compromisos en cuanto a la cohesión. Tales masas adhesivas sensibles a la presión debían presentar además una buena estabilidad frente a productos químicos y formar altas fuerzas adhesivas ya tras breve tiempo. Las bandas adhesivas dotadas de tales masas adhesivas sensibles a la presión debían presentar además un bajo peso para considerar los requerimientos crecientes de un bajo consumo de combustible en el sector automovilístico. Para la reducción del peso por unidad de volumen de bandas adhesivas se han propuesto en el pasado soportes de espuma a base de acrilato.

Un ejemplo de una banda adhesiva que comprende una capa de un soporte de espuma a base de acrilato de este tipo se describe en el documento EP 2 226 369 A1. La banda adhesiva descrita en este documento contiene sin embargo una masa adhesiva sensible a la presión a base de un caucho químicamente reticulado, por lo que no se garantiza suficientemente la estabilidad frente a productos químicos tal como por ejemplo bencina.

Mientras que el uso de masas adhesivas a base de acrilato aumentaría la estabilidad frente a productos químicos en comparación con masas adhesivas a base de caucho, con el mero intercambio de la masa adhesiva sensible a la presión a base de caucho por una masa adhesiva sensible a la presión a base de acrilato ha de contarse con los problemas descritos en materiales LSE. El uso de resinas adhesivas para la mejora de las fuerzas adhesivas de las masas adhesivas sensibles a la presión a base de acrilato no es conveniente precisamente en el sector automovilístico debido a las sacudidas descritas. Además habría de esperarse con el tiempo que la resina adhesiva usada migrara desde la masa adhesiva sensible a la presión hacia la capa de soporte de espuma a base de acrilato, de manera que se produjera una pérdida adicional de las fuerzas adhesivas con respecto al tiempo. El planteamiento alternativo, conocido por el estado de la técnica, es decir el uso de imprimaciones, se elimina igualmente en zonas de superficie de automóviles por motivos prácticos.

Ante este hecho existe una necesidad básica de productos de múltiples capas, que presenten buenas fuerzas adhesivas sobre superficies no polares, sin que debieran realizarse compromisos en cuanto a la cohesión. Los productos de múltiples capas debían presentar además una buena estabilidad frente a productos químicos, debían formar altas fuerzas adhesivas ya tras breve tiempo, debían tener un bajo peso y debían mantener las altas fuerzas adhesivas durante largos espacios de tiempo.

#### Objetivo de la presente invención

La presente invención se basa en este sentido en el objetivo de facilitar un producto de múltiples capas mejorado.

#### Sumario de la presente invención

La presente invención dirige este objetivo y los problemas del estado de la técnica, facilitándose un producto de múltiples capas que comprende

- al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato; y
- una composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre esta capa;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw;
- o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw1) es de 35 a 60 Kelvin, preferentemente de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente de 45 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

La temperatura de transición vítrea estática de la fase de hidrocarburo discontinua dentro de la composición de polímero (P), Tg(Kw1), se encuentra preferentemente en un intervalo de -5 a +15 °C, más preferentemente de 0 a +10 °C. La temperatura de transición vítrea estática de la fase de acrilato continua dentro de la composición de polímero (P), Tg(Ac), se encuentra preferentemente por debajo de -10 °C, más preferentemente en un intervalo de -60 a -20 °C, de manera especialmente preferente en un intervalo de -50 a -30 °C.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de un producto de múltiples capas, que comprende las etapas

- (i) facilitar una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato con un lado superior y un lado inferior; y
- (ii) aplicar una composición de polímero (P) de múltiples fases sobre el lado superior y/o el lado inferior del soporte de espuma (S),

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw,
- o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida,

y en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw1) es de 35 a 60 Kelvin, preferentemente de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente de 45 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

El copolímero tipo peine (A) descrito en el presente documento de la composición de polímero (P) de múltiples fases forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua, tan pronto como entren en contacto entre sí una pluralidad de cadenas de polímero de moléculas de copolímero tipo peine individuales, por ejemplo tras la separación de un disolvente. Según esto se asocian las cadenas principales de acrilato y las cadenas laterales de hidrocarburo de manera que se producen una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua.

La composición de polímero (P) de múltiples fases presenta al menos dos fases, concretamente al menos una fase de hidrocarburo y una fase de acrilato. Que estas fases existan, resulta de la determinación de las temperaturas de transición vítrea estáticas de la composición de polímero por medio de DSC. Como alternativa a esto o de manera complementaria puede detectarse la existencia de las distintas fases por medio de análisis mecánicos dinámicos (DMA) de acuerdo con la norma ASTM D4065-12. Según esto se miden en una denominada medición de barrido de temperatura dos o varias transiciones vítreas, que resultan de las partes constituyentes individuales de la composición.

La fase de acrilato continua de la composición de polímero (P) presenta una temperatura de transición vítrea estática  $T_g(\text{Ac})$ , medida según el procedimiento DSC (procedimiento de medición A-4). La fase de hidrocarburo discontinua Kw1 presenta una temperatura de transición vítrea estática  $T_g(\text{Kw1})$ , medida según el procedimiento DSC (procedimiento de medición A-4). Las temperaturas de transición vítrea estáticas de la composición de polímero  $T_g(\text{Kw})$  y  $T_g(\text{Ac})$  se diferencian en de 35 a 60 Kelvin, preferentemente en de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente en de 45 a 60 Kelvin, siendo  $T_g(\text{Kw1})$  mayor que  $T_g(\text{Ac})$ .

Debido a la combinación especial del copolímero tipo peine (A) y del componente de hidrocarburo (B), que es soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A), es estable la composición a pesar de las fases distintas, es decir no se produce ninguna separación de fases macroscópica en el copolímero tipo peine (A) por un lado y el componente de hidrocarburo (B) por otro lado.

La composición de polímero (P) de múltiples fases ha resultado especialmente adecuada en la adhesión de objetos con superficies LSE. Ésta es además estable frente a productos químicos y frente a UV y muestra tanto a temperatura ambiente (25 °C) como también a altas temperaturas una alta cohesión, lo que se manifiesta en altas resistencias al cizallamiento. De manera sorprendente garantiza la composición de polímero (P) no obstante una rápida aplicación fluyendo sobre la superficie de objetos de baja energía y superficies revestidas con lacas LSE así como sobre otros materiales LSE, lo que permite la formación de altas fuerzas adhesivas tras breve tiempo. La composición de polímero (P) de múltiples fases permite además la facilitación de capas de masa adhesiva sensible a la presión transparentes.

En otro aspecto se refiere la presente invención en este sentido a una banda adhesiva, que comprende el producto de múltiples capas descrito en el presente documento. Se describe por tanto también la facilitación de un producto de múltiples capas, que es una banda adhesiva. Preferentemente, en el caso de la composición de polímero (P) se trata de una masa adhesiva sensible a la presión, preferentemente de una masa adhesiva sensible a la presión transparente. Además se describe el uso del producto de múltiples capas para la adhesión de objetos, en particular para la adhesión de objetos con bajas energías de superficie (materiales LSE). Por tales materiales LSE se entiende en el sentido de la presente invención también materiales, que no representan en realidad materiales LSE, cuyas superficies sin embargo se comportan como materiales LSE en comparación con masas adhesivas debido a un revestimiento, por ejemplo con una capa de una laca LSE.

#### Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención se soluciona el objetivo descrito anteriormente mediante un producto de múltiples capas, que comprende

- al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato; y
- una composición de polímero de múltiples fases aplicada sobre esta capa (P);

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw;
- o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A), que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática  $T_g(\text{Ac})$ , medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática  $T_g(\text{Kw1})$ , medida según el procedimiento DSC, y en el que  $T_g(\text{Kw1})$  es de 35 a 60 Kelvin, preferentemente de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente de 45 a 60 Kelvin más alta que  $T_g(\text{Ac})$ .

En una forma de realización preferente está caracterizada la composición de polímero descrita en el presente documento por que la temperatura de transición vítrea estática de la fase de hidrocarburo discontinua dentro de la composición de polímero,  $T_g(\text{Kw1})$ , se encuentra en un intervalo de -5 a +15 °C, preferentemente de 0 a +10 °C. Igualmente de manera preferente se encuentra la temperatura de transición vítrea estática de la fase de acrilato

continua dentro de la composición de polímero, Tg(Ac), por debajo de -10 °C, preferentemente en un intervalo de -60 a -20 °C, más preferentemente en un intervalo de -50 a -30 °C.

Las composiciones de polímero adecuadas pueden obtenerse, facilitándose en primer lugar un copolímero tipo peine (A), cuya estructura principal polimérica (a continuación designada también como "estructura principal", "cadena principal polimérica" o "cadena principal") está constituida en al menos el 20 por ciento en peso, con respecto al peso total de la estructura principal polimérica, preferentemente en al menos el 50 por ciento en peso, de manera especialmente preferente en del 80 al 100 por ciento en peso por unidades monoméricas de acrilato. De acuerdo con la invención se polimerizan para ello el al menos un monómero de (met)acrilato, preferentemente al menos dos, mucho más preferentemente al menos tres monómeros de (met)acrilato en presencia del al menos un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse.

El al menos un monómero de (met)acrilato, que se usa para la preparación del copolímero tipo peine (A), puede ser una mezcla de monómeros de dos o más, de manera especialmente preferente de tres o cuatro monómeros de (met)acrilato y comprende preferentemente al menos un monómero seleccionado del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, preferentemente al menos un monómero del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.

En una forma de realización preferente de la invención tiene lugar la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato o de la mezcla de monómeros de dos o más monómeros de (met)acrilato (a continuación "mezcla de monómeros"), que se usa o se usan para la preparación del copolímero tipo peine, en presencia al menos de otro monómero que puede copolimerizarse. Este otro monómero que puede copolimerizarse se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Igualmente de manera preferente se realiza la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato o de la mezcla de monómeros, que se usa para la preparación del copolímero tipo peine, en presencia de otro segundo macrómero. Este segundo macrómero adicional es un macrómero no poliolfínico, preferentemente seleccionado de polimetacrilatos, poliestirenos, polidimetilsiloxanos, poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno).

La composición de polímero (P) comprende además del copolímero tipo peine (A) al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine, que comprende al menos una resina sólida y al menos una resina blanda. "Componente de hidrocarburo" significa que las partes constituyentes de este componente son hidrocarburos. Tanto la resina sólida como también la resina blanda son preferentemente resinas de hidrocarburos con un peso molecular promediado en número Mn de 1.000 g/mol o inferior, medido según el procedimiento de CPG. En una forma de realización especialmente preferente está constituido el componente de hidrocarburo (B) por una resina sólida (B-1) y una resina blanda (B-2).

En otra forma de realización de la invención contiene la composición de polímero (P) adicionalmente un compuesto de hidrocarburo (C), cuyo peso molecular promediado en número (Mn), medido según el procedimiento de CPG, asciende a más de 1.000 g/mol. En otra forma de realización contiene la composición de polímero al menos un aditivo, seleccionado del grupo que está constituido por plastificantes, aceites y resinas solubles en la fase de acrilato del copolímero tipo peine (A), preferentemente ésteres de colofonio y/o resinas terpenofenólicas.

La composición de polímero (P) de múltiples fases puede prepararse de acuerdo con un aspecto de la presente invención mediante un procedimiento que comprende las etapas

- polimerizar al menos uno, preferentemente al menos dos, en particular al menos tres, por ejemplo tres o cuatro monómeros de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, con formación de un copolímero tipo peine (A) con una cadena principal de acrilato y cadenas laterales de hidrocarburo;
- mezclar el copolímero tipo peine (A) así obtenido con al menos un componente de hidrocarburo (B) que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida, que es compatible con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A);
- así como, opcionalmente, la reticulación de grupos reactivos, funcionales.

A continuación se describen en más detalle los componentes de la composición de polímero (P).

*Copolímero tipo peine (A)*

Como copolímeros tipo peine (en inglés *comb-type graftcopolymer*) se designan polímeros, para cuya estructura es característico que éstos lleven en su cadena principal (estructura principal polimérica) cadenas laterales, que debido a su longitud podrían considerarse ya de por sí como polímero.

Tal como se usa en el presente documento, debe representar el copolímero tipo peine (A) un copolímero que pueda obtenerse en particular mediante polimerización por radicales libre al menos de un monómero de (met)acrilato o de una mezcla de monómeros en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse.

*Monómero de (met)acrilato*

El copolímero tipo peine (A) de la composición de polímero (P) puede prepararse mediante polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato o de una mezcla de monómeros de dos o más, por ejemplo de tres o cuatro monómeros de (met)acrilato en presencia del al menos un macrómero. En la polimerización pueden participar además otros monómeros que pueden copolimerizarse. El al menos un monómero de (met)acrilato o la mezcla de monómeros que comprende el al menos un monómero de (met)acrilato constituye a este respecto preferentemente del 50-99, de manera especialmente preferente del 75-95, de manera muy especialmente preferente del 85-90 por ciento en peso de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización, es decir todas las partes constituyentes que conducen al copolímero tipo peine (A), es decir de todos los monómeros, macrómeros que pueden copolimerizarse, incluyendo el al menos un monómero de (met)acrilato. El macrómero se encuentra preferentemente en una proporción del 1-50, más preferentemente del 5-25, de manera especialmente preferente del 10-15 por ciento en peso, con respecto a todas las partes constituyentes que participan en la polimerización que conduce al copolímero tipo peine (A), es decir con respecto a todos los monómeros y macrómeros que pueden copolimerizarse, incluyendo el al menos un monómero de (met)acrilato.

El al menos un monómero de (met)acrilato puede ser una mezcla de monómeros de dos o más, por ejemplo de tres o cuatro monómeros de (met)acrilato y comprende preferentemente al menos un monómero seleccionado del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, preferentemente al menos un monómero del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.

En una forma de realización preferente de la invención tiene lugar la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato o de la mezcla de monómeros de dos o más monómeros de (met)acrilato (a continuación "mezcla de monómeros") en presencia al menos de otro monómero que puede copolimerizarse. Este otro monómero que puede copolimerizarse se selecciona preferente del grupo que está constituido por ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirolidona y N-vinilcaprolactama.

El al menos un monómero de (met)acrilato, que puede polimerizarse - tal como se ha descrito en el presente documento - mediante polimerización en presencia del al menos un macrómero para dar el copolímero tipo peine (A), se selecciona a este respecto preferentemente de modo que la fase de acrilato continua de la composición de polímero de múltiples fases de acuerdo con la invención presente una temperatura de transición vítrea estática,  $T_g(\text{Ac})$  inferior a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , preferentemente en un intervalo de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferente en un intervalo de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Para ello se usan preferentemente al menos uno, más preferentemente al menos dos de los denominados monómeros de (met)acrilato de baja  $T_g$ , cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea estática ( $T_g$ ), medida según el procedimiento DSC (procedimiento de medición A4), de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  o inferior, preferentemente  $25\text{ }^\circ\text{C}$  o inferior. Los correspondientes "monómeros de baja  $T_g$ " se han descrito en J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4ª edición, 1998. En una forma de realización preferente comprende el al menos un monómero de (met)acrilato al menos un monómero de (met)acrilato con un resto alquilo C1-C18 en el grupo éster, preferentemente acrilato de butilo, acrilato de amilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.

El al menos un monómero de (met)acrilato o, en el caso de una mezcla de varios monómeros de (met)acrilato, la mezcla de monómeros que comprende este monómero de (met)acrilato, es por tanto preferentemente un monómero de baja  $T_g$  o una mezcla de tales monómeros. Este monómero de baja  $T_g$  o mezcla se encuentra preferentemente en una proporción del 43-97 por ciento en peso, con respecto a todas las partes constituyentes que participan en la polimerización que conduce al copolímero tipo peine (A). En esta forma de realización preferente tiene lugar la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato ventajosamente en presencia de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y/u otro denominado monómero de alta  $T_g$ , cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea estática ( $T_g$ ), medida según el

procedimiento DSC (procedimiento de medición A4), de más de 40 °C, preferentemente más de 80 °C. Los correspondientes "monómeros de alta Tg" se han descrito en J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4ª edición, 1998. El ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y/o el (los) otro(s), así denominado(s) monómero(s) de alta Tg se encuentran preferentemente en una proporción del 2-7, de manera especialmente preferente en una proporción del 2-6, de manera muy especialmente preferente en una proporción del 3-5 por ciento en peso, con respecto al peso total de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización, es decir de todos los monómeros y macrómeros.

En una forma de realización preferente de la invención puede obtenerse el copolímero tipo peine (A) por tanto mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato o de una mezcla de monómeros de dos o más monómeros de (met)acrilato, tratándose en el caso de estos monómeros de (met)acrilato de monómeros de baja Tg, en presencia del 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización, al menos de un monómero, que se selecciona del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico y anhídrido maleico.

Con otras palabras participan en la polimerización, que conduce al copolímero tipo peine (A, además del al menos un macrómero preferentemente al menos tres monómeros, de los cuales uno se selecciona del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico y otros monómeros, cuyos homopolímeros presentan una temperatura de transición vítrea estática (Tg), medida según el procedimiento DSC, de más de 40 °C, preferentemente más de 80 °C (designado en el presente documento también como "monómero de alta Tg"). Tal como se usa en el presente documento, se orienta la expresión "monómero de alta Tg" a la temperatura de transición vítrea estática de los homopolímeros, tal como se describe en J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, Polymer Handbook, 4ª edición, 1998. Preferentemente participa por tanto en la polimerización que conduce al copolímero tipo peine (A) (a continuación también "polimerización") únicamente uno de estos comonómeros de alta Tg, de manera especialmente preferente ácido acrílico o ácido metacrílico, preferentemente ácido acrílico. De acuerdo con la invención se usa este comonómero de alta Tg preferentemente en una cantidad del 2-7 por ciento en peso, con respecto al peso total de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización, preferentemente en una cantidad del 2-6, de manera especialmente preferente en una cantidad del 3-5 por ciento en peso.

En una forma de realización tiene lugar la polimerización en presencia de hasta el 20 por ciento en peso, preferentemente de hasta el 15 por ciento en peso (con respecto al peso total de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización) al menos de otro monómero que puede copolimerizarse, seleccionado del grupo que está constituido por acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirolidona y N-vinilcaprolactama, preferentemente seleccionado de acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirolidona y N-vinilcaprolactama.

En una forma de realización especialmente preferente no participa en la polimerización ningún (met)acrilato de hidroxialquilo. Se supone que la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato en ausencia de (met)acrilatos de hidroxialquilo permite la facilitación de copolímeros tipo peine (A) especialmente ventajosos.

De manera especialmente preferente se usan en la polimerización mezclas que contienen ácido acrílico, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo, de manera especialmente preferente ácido acrílico, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

Las mezclas preferentes a modo de ejemplo están constituidas por del 3-7 por ciento en peso de ácido acrílico, del 45-65 por ciento en peso de acrilato de butilo, del 20-27 por ciento en peso de acrilato de 2-etilhexilo y hasta el 15 por ciento en peso de acrilato de isobornilo, refiriéndose las indicaciones en por ciento en peso al peso total de la mezcla de comonómeros y del al menos un macrómero, es decir a todas las partes constituyentes que participan en la polimerización que conduce al copolímero tipo peine (A).

#### Macrómero

El al menos un monómero de (met)acrilato se polimeriza en presencia al menos de un macrómero con formación de un copolímero tipo peine (A). Los macrómeros son polímeros relativamente de bajo peso molecular con un grupo funcional reactivo, que puede copolimerizarse en uno o varios extremos del polímero. El al menos un macrómero se selecciona del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse. Las cadenas principales de macrómero de estos macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno están de manera preferente completamente hidrogenadas. Éstos pueden obtenerse por medio de polimerización aniónica de los correspondientes monómeros. Un procedimiento conocido comprende por ejemplo una polimerización aniónica para la preparación de polímeros de dieno conjugados terminados con hidroxilo a partir de monómeros tales como 1,3-butadieno y/o isopreno. Los monooleos a modo de caucho adecuados tal como el Kraton® L 1203 se ofrecen por la

empresa Kraton Polymers Company. En una etapa posterior puede convertirse la función hidroxilo terminal en una funcionalidad acrililo o metacrililo.

El macrómero presenta de acuerdo con la invención un peso molecular de 1.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a aproximadamente 30.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 2.000 a 10.000 g/mol (medido por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG), poliestireno como patrón, procedimiento de medición A1). En una forma de realización preferente de la invención tiene el macrómero una temperatura de transición vítrea medida según el procedimiento DSC, de -30 °C o inferior, preferentemente de -70 °C a -50 °C. Los correspondientes macrómeros pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo por la empresa Kuraray Co., Ltd. Un macrómero preferente es L-1253 de la empresa Kuraray Co., Ltd. Los macrómeros, tal como se usa en el presente documento, son polímeros relativamente de bajo peso molecular con un grupo funcional, reactivo que puede copolimerizarse, en particular un grupo funcional acrilato o metacrilato en uno o varios extremos del polímero.

#### *Copolímero tipo peine (A)*

Mediante polimerización, preferentemente mediante polimerización por radicales libre del al menos un monómero de (met)acrilato o de una mezcla de monómeros que comprende el monómero de (met)acrilato en presencia del al menos un macrómero puede obtenerse el copolímero tipo peine (A). En el caso del copolímero tipo peine (A) se trata de un copolímero a modo de peine, que se designa también como "copolímero de injerto". Sin embargo, la denominación "copolímero de injerto" es equívoca según esto en tanto que pueda formarse el copolímero tipo peine en cuestión mediante polimerización de los comonómeros de la mezcla de comonómeros en presencia de las macromoléculas. En lugar de mediante copolimerización de injerto, en la que una estructura principal polimérica ya existente sirve como punto de conexión para cadenas de otros monómeros, se introducen las cadenas laterales del copolímero tipo peine (A), tal como se usa en el presente documento, por tanto preferentemente durante la polimerización de los comonómeros con los grupos reactivos que pueden copolimerizarse del macrómero, preferentemente con los grupos funcionales acrilato o metacrilato del macrómero, a través de las cadenas de macrómero. Los grupos reactivos que pueden copolimerizarse del macrómero se incorporan en este sentido ya durante la polimerización de la mezcla de comonómeros en la estructura principal de poli(acrilato) (cadena principal).

Las cadenas de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno y/o isobutileno del macrómero forman las cadenas laterales del copolímero tipo peine (A) (en el presente documento designado también como cadenas laterales de hidrocarburos del copolímero tipo peine (A)). Debido a su estructura se designa el copolímero tipo peine (A) también como "polímero tipo escobilla limpia-botellas" (en inglés: *bottle brush polymer*). En la composición de polímero (P) conduce esta estructura y el carácter lipófilo de las cadenas laterales de hidrocarburo a la formación de una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw del copolímero tipo peine (A). La fase de hidrocarburo Kw se encuentra preferentemente separada en microfases. Se supone que el copolímero tipo peine (A) separado en fases, preferentemente separado en microfases debido a la formación de la fase de acrilato continua y de la fase de hidrocarburo discontinua unifica distintas propiedades de material, concretamente un carácter a modo de caucho, es decir en cuestión un carácter hidrófobo, termoplástico de las cadenas laterales y las propiedades inherentemente adhesivas de la estructura principal de poli(acrilato) entre sí.

La proporción del al menos un macrómero asciende a del 1 al 50 por ciento en peso, preferentemente a del 5 al 25 por ciento en peso, y de manera especialmente preferente a del 10 al 15 por ciento en peso con respecto al peso total de todas las partes constituyentes participantes en la polimerización que conduce al copolímero tipo peine (A). con otras palabras, las unidades de macrómero dentro del copolímero tipo peine (A) constituyen del 5 al 25 por ciento en peso, y preferentemente del 10 al 15 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A).

En otra forma de realización preferente se realiza la polimerización en presencia al menos de otro macrómero no poliolefínico. Este macrómero adicional, no poliolefínico se selecciona preferentemente del grupo de los polimetacrilatos, de los poliestirenos, de los polidimetilsiloxanos, de los poli(óxidos de etileno) y de los poli(óxidos de propileno). También en el caso de estos otros macrómeros no poliolefínicos se trata de macrómeros que pueden copolimerizarse. Con otras palabras presentan también estos macrómeros no poliolefínicos preferentemente un grupo funcional acrilato o metacrilato en el extremo de la cadena polimérica del macrómero. En una forma de realización de la invención asciende la proporción del al menos otro macrómero no poliolefínico a hasta el 20, preferentemente a hasta el 10, de manera especialmente preferente a hasta el 5 por ciento en peso, con respecto al peso total de todas las partes constituyentes que participan en la polimerización.

#### *Componente de hidrocarburo (B)*

La composición de polímero (P) de múltiples fases comprende al menos un componente de hidrocarburo (B), que comprende por su parte al menos una resina blanda y al menos una resina sólida, que es soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A). La expresión "soluble" significa en este contexto que tanto la resina blanda como también la resina sólida son compatibles con las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A), de modo que dentro de la composición de polímero (P) se forma una fase de hidrocarburo Kw1 común que está constituida por las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y del componente de

hidrocarburo (B). La existencia de esta fase de hidrocarburo común puede detectarse por medio del procedimiento DSC: siempre que se diferencie la composición que está constituida por copolímero tipo peine (A) y componente de hidrocarburo (B) en la medición DSC únicamente en cuanto a los valores de las temperaturas de transición vítrea estáticas del copolímero tipo peine (A) antes de la adición del componente (B), no existe ninguna fase adicional que pudiera determinarse en el sentido de una temperatura de transición vítrea estática adicional. La fase de hidrocarburo de la composición de polímero se caracteriza más bien a través de su temperatura de transición vítrea estática,  $T_g(Kw1)$ . Esto significa que la fase de hidrocarburo  $Kw1$  que resulta de las cadenas laterales del copolímero tipo peine (A) y del componente (B) presenta sólo una temperatura de transición vítrea  $T_g(Kw1)$ , distinta de la  $T_g$  del copolímero tipo peine (A) puro. Si no fuera soluble (B) en la fase de hidrocarburo  $Kw$  del copolímero tipo peine, podrían detectarse dos  $T_g$  de fases de hidrocarburo, concretamente una para la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine A (puro) y una para el componente (B). De manera correspondiente puede determinarse también la fase de acrilato dentro de la composición de polímero, a la que contribuye la estructura principal de acrilato del copolímero tipo peine (A), por medio de DSC en cuanto a su temperatura de transición vítrea ( $T_g(Ac)$ ).

En el caso del componente de hidrocarburo (B) se trata preferentemente de una resina sólida (B1) y una resina blanda (B2), en cada caso con un peso molecular promediado en número  $M_n$  (determinado por medio de CPG, procedimiento A1) de 1.000 g/mol o inferior. Las resinas sólidas en el sentido de la presente invención son resinas de hidrocarburos con un punto de ablandamiento de al menos 70 °C, preferentemente de 70 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 80 a 120 °C. Las resinas blandas, tal como se usa en el presente documento, son resinas de hidrocarburos con un punto de ablandamiento de como máximo 20 °C. Los respectivos puntos de ablandamiento de resina sólida y resina blanda son puntos de ablandamiento de anillo y bola (medidos según la norma ASTM E28-99).

Las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) se encuentran preferentemente en una relación en peso, (B-1) : (B-2), de 41:59 a 70:30. En una forma de realización especialmente preferente de la invención se encuentra la proporción de resina de hidrocarburo (B-1) con un punto de ablandamiento de al menos 70 °C entre el 41 y el 70 por ciento en peso, de manera especialmente preferente entre el 50 y el 60 por ciento en peso, con respecto a la cantidad total de todas las resinas de hidrocarburo de la composición de polímero de múltiples fases.

Las resinas sólidas adecuadas son hidrocarburos sintéticos a base de petróleo. Los ejemplos comprenden resinas a base de olefinas alifáticas. Las correspondientes resinas pueden obtenerse de Cray Valley con la denominación Wingtack®95, de Exxon con el nombre comercial Escorez®, de Arakawa Chemical con el nombre comercial Arkon® (PReihe), de Hercules Speciality Chemicals con el nombre comercial Regalrez® (serie 1030, 2000, 5000) y con la denominación Regalite® (serie R), y de Yasuhara Yushi Kogyo Company con el nombre comercial Clearon®.

Las resinas blandas adecuadas son la resina C5 Wingtack® 10 de Cray Valley, la resina politerpénica Dercolyte® LTG así como las resinas de hidrocarburo completamente hidrogenadas Regalite® 1010 y Piccotac® 1020.

En otra forma de realización de la invención asciende la proporción del al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) en la fase de hidrocarburo de la composición de polímero, cuya  $T_g$ ,  $T_g(Kw1)$ , puede determinarse por medio de DSC, a al menos el 80 por ciento en peso con respecto a la proporción en peso de la fase de hidrocarburo en la composición de polímero, es decir con respecto a la cantidad de cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y del componente de hidrocarburo (B).

Ha resultado sorprendente que son adecuadas las resinas de hidrocarburo (B-1) y (B-2) para la facilitación de composiciones de polímero (P) especialmente ventajosas, cuando (B-1) y (B-2) se encuentran en una proporción de 36 a 70 partes en peso, preferentemente de 40 a 55 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de polímero (P). En el caso de proporciones altas del compuesto de hidrocarburo (B-2) en la composición de polímero (P) puede producirse la formación de una fase de hidrocarburo  $Kw2$  adicional, que existe adicionalmente a la fase de hidrocarburo  $Kw1$ . Una posible explicación de esto es que la resina blanda (B-2) se añade en una cantidad que supera el límite de solubilidad del compuesto de hidrocarburo (B-2) dentro de la fase de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A). Esta fase de hidrocarburo adicional puede detectarse por ejemplo por medio de análisis mecánico dinámico (DMA) de acuerdo con la norma ASTM D4065-12.

#### *Aditivos y resinas adhesivas*

Además del copolímero tipo peine (A) y del componente de hidrocarburo (B) que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida puede contener la composición de polímero al menos un aditivo y/o resina adhesiva. Los aditivos tal como se usan en el presente documento comprenden plastificantes, aceites y resinas solubles en la fase de acrilato del copolímero tipo peine (A), preferentemente ésteres de colofonio y/o resinas terpenofenólicas. Los ésteres de colofonio preferentes son ésteres de colofonio hidrogenados. Las resinas terpenofenólicas preferentes son resinas terpenofenólicas estables frente al envejecimiento.

Igualmente es posible la adición de una o varias resinas adhesivas - distintas de las partes constituyentes del componente de hidrocarburo (B). El uso de resinas adhesivas adecuadas tales como por ejemplo resinas de indeno-

cumarona permite el ajuste exacto de la temperatura de transición vítrea estática de la fase de hidrocarburo de la composición de polímero,  $T_g(Kw1)$ . Los aditivos y resinas adhesivas se encuentran, siempre que estén presentes, preferentemente en una cantidad de hasta 20 partes en peso, preferentemente de hasta 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la composición de polímero (P). Sin embargo ha resultado que la composición de polímero (P) de múltiples fases forma ya sin adición de resinas adhesivas, y en particular sin adición de resinas que son solubles en la fase de acrilato del copolímero tipo peine (A), fuerzas adhesivas satisfactorias frente a superficies de materiales LSE. El producto de múltiples capas de acuerdo con la invención garantiza en este sentido fuerzas adhesivas permanentemente altas sobre superficies de materiales LSE también sin la adición de resinas correspondientes. Los productos de múltiples capas de acuerdo con la invención permiten adhesiones permanentes además cuando debía producirse una migración de resinas solubles en la fase de acrilato (siempre que existan) desde la composición de polímero (P) de múltiples fases hacia la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato, sin que esto conduzca a una pérdida importante de la fuerza adhesiva con respecto al tiempo. Esto se debe a que la composición de polímero (P) forma ya fuerzas adhesivas satisfactorias de manera inherente frente a superficies de materiales LSE.

En otra forma de realización preferente contiene la composición de polímero un compuesto de hidrocarburo adicional (C), cuyo peso molecular promediado en número ( $M_n$ ) asciende a más de 1.000 g/mol. Preferentemente en el caso de este compuesto de hidrocarburo adicional (C) se trata de otra resina blanda. En particular presentan la resina blanda y la resina sólida de la composición de polímero (P) en cada caso un peso molecular promediado en número  $M_n$  de 1.000 g/mol o inferior, y la composición de polímero (P) contiene un compuesto de hidrocarburo adicional (C), cuyo peso molecular promediado en número  $M_n$ , medido según el procedimiento CPG, asciende a más de 1.000 g/mol. En una forma de realización especial de la invención, el compuesto de hidrocarburo (C) forma una fase discontinua dentro de la fase de acrilato de la composición de polímero. Con otras palabras, en esta forma de realización especial se encuentran dos fases discontinuas distintas dentro de la fase continua de la composición de polímero. De acuerdo con esta forma de realización se encuentra la temperatura de transición vítrea estática de esta fase adicional dentro de la composición de polímero,  $T_g(C)$ , entre las temperaturas de transición vítrea  $T_g(Kw1)$  y  $T_g(Ac)$  de la composición de polímero.

Además pueden usarse agentes antioxidantes, agentes protectores frente a la luz y agentes protectores frente a ozono como aditivos. Como agentes antioxidantes pueden usarse tipos Irganox® de la empresa BASF o bien Hostanox® de la empresa Clariant, preferentemente agentes antioxidantes primarios, por ejemplo 4-metoxifenol o Irganox® 1076, y agentes antioxidantes secundarios, por ejemplo Irgafos® TNPP o Irgafos® 168 de la empresa BASF, también en combinación entre sí. Otros agentes antioxidantes adecuados son fenotiazina (captadores de radicales C) así como hidroquinonametiléter en presencia de oxígeno así como el propio oxígeno. Como agentes protectores frente a la luz pueden usarse absorbedores UV (serie Cyasorb®) o aminas estéricamente impedidas (serie Tinuvin®).

En una forma de realización preferente de la invención, el copolímero tipo peine (A) o la composición de polímero (P) de múltiples fases están reticulados. Como posibles reticuladores, con los que pueden usarse por ejemplo grupos funcionales hidroxilo, anhídrido de ácido o caprolactama dentro de la fase de acrilato del copolímero tipo peine para el aumento de la cohesión de la composición de polímero (P), se tienen en consideración en particular agentes de reticulación químicos de unión por coordinación o de manera covalente. Los agentes reticuladores de coordinación a modo de ejemplo son quelatos de metal tales como por ejemplo quelato de aluminio y titanio. Los agentes reticuladores covalentes a modo de ejemplo, que pueden usarse en particular para el aumento de la resistencia al cizallamiento a alta temperatura, son isocianatos, epóxidos, aziridinas, carbodiimidias y oxazolinas. Los agentes reticuladores se usan en el sentido de la presente invención preferentemente en una cantidad de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 2 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A).

#### *Procedimiento para la preparación de la composición de polímero (P) de múltiples fases*

La composición de polímero (P) puede prepararse, polimerizándose en primer lugar el al menos un monómero de (met)acrilato descrito en el presente documento o una mezcla de monómeros que contiene el al menos un monómero de (met)acrilato en presencia del al menos un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse con formación del copolímero tipo peine (A). El copolímero tipo peine (A) puede prepararse según esto mediante técnicas de polimerización convencionales habituales para el experto. Estos procedimientos comprenden procedimientos de polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización en sustancia. Preferentemente se preparan los copolímeros tipo peine (A) en solución por medio de polimerización por radicales libre. Los disolventes y mezclas de disolventes preferentes garantizan una suficiente solubilidad de los macrómeros y son acetato de etilo, acetona, metilisopropilcetona, hexano y/o heptano así como tolueno y mezclas de los denominados disolventes. En una forma de realización preferente de la invención se reduce tras la polimerización el contenido en monómeros residual usando procedimientos conocidos por el estado de la técnica.

La estructura principal de acrilato y las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine se encuentran tras la separación del disolvente (siempre que esté presente) en forma de una estructura separada en fases,

preferentemente separada en microfases, en la que la fase de hidrocarburo Kw1, que se forma por las cadenas laterales de hidrocarburo del copolímero tipo peine (A) y el al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en esta fase de hidrocarburo, se encuentra de manera discontinua en la fase de acrilato continua de la composición de polímero (P). De manera continua significa en este contexto que la fase de acrilato envuelve las secciones individuales de la fase de hidrocarburo discontinua (denominada también dominios) como una matriz. La existencia de una estructura separada en microfases se manifiesta en forma de un aspecto transparente de la composición de polímero (P). En una composición de polímero de este tipo tienen los dominios de la fase de hidrocarburo un tamaño que se encuentra por debajo de la longitud de onda de la luz visible (390-780 nm).

#### *Masa adhesiva sensible a la presión*

La presente invención se refiere además a productos de múltiples capas, en los que la composición de polímero (P) está configurada como masa adhesiva sensible a la presión. Sorprendentemente se encontró que la composición de polímero (P) configurada como masa adhesiva sensible a la presión es especialmente adecuada para la adhesión de sustratos con superficies no polares. Las masas adhesivas sensibles a la presión de la presente invención son adecuadas a este respecto sin embargo para la adhesión de superficies polares. Por superficies no polares se entiende sustratos con una baja energía superficial o bien baja tensión superficial, en particular con una tensión superficial inferior a 45 mN/m, preferentemente inferior a 40 mN/m y de manera especialmente preferente inferior a 35 mN/m. Para la determinación de la tensión superficial se mide el ángulo de contacto según la norma DIN EN 828.

La composición de polímero (P) se facilita preferentemente en forma de película, de manera especialmente preferente como banda adhesiva. Para ello puede conformarse la composición de polímero de múltiples fases o bien como tal o tras adición de resinas adhesivas por medio de procedimientos de revestimiento habituales a partir de solución para dar una capa sobre un material de soporte (lámina, espuma, espuma sintáctica, tejido, papel), presentando la capa de masa adhesiva sensible a la presión un peso por unidad de superficie de 40 a 100 g/m<sup>2</sup>. De manera especialmente preferente se aplica la composición de polímero (P) de múltiples fases directamente sobre el soporte de espuma (S) a base de acrilato.

A continuación se describe en más detalle el soporte de espuma (S) a base de acrilato.

#### *Soporte de espuma (S) a base de acrilato*

El producto de múltiples capas de acuerdo con la invención comprende al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato. El soporte de espuma (S) presenta un lado superior y un lado inferior. Sobre al menos uno de estos lados está aplicada la composición de polímero (P) de múltiples fases descrita en el presente documento. Con otras palabras, está unido al menos uno de estos lados con la composición de polímero (P) de múltiples fases. El uso de la composición de polímero (P) de múltiples fases evita a este respecto los problemas de masas adhesivas a base de acrilato habituales, que debían facilitarse para la adhesión sobre superficies no polares como mezcla con una resina adhesiva. Esto se debe a que la composición de polímero (P) forma ya sin la adición de resinas adhesivas solubles en la fase de acrilato fuerzas adhesivas satisfactorias frente a superficies de materiales LSE y conserva éstas también sin las resinas adhesivas mencionadas anteriormente. También han resultado las composiciones de polímero (P) de múltiples fases sistemas de fases estables, en los que no se produce ninguna migración desde partes constituyentes del componente de hidrocarburo (B) hacia la matriz de a capa de espuma a base de acrilato (S). En este sentido, el uso de la composición de polímero (P) sobre la capa del soporte de espuma a base acrilato (S) no va acompañado del riesgo de que tras una adhesión de sustratos con superficies LSE se produzca una pérdida de la fuerza adhesiva con respecto al tiempo, tal como podría esperarse con masas adhesivas a base de acrilato típicas, que forman sus fuerzas adhesivas frente a superficies LSE sólo mediante uso de una resina soluble en la fase de acrilato del adhesivo.

La al menos una capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato contiene al menos un acrilato, que se designa a continuación también como "acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato" o como "el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato" o como "el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S)" o como "acrilato que forma la capa del soporte de espuma" o de manera similar. Este acrilato puede transformarse por medio de procedimientos conocidos en una espuma, de modo que se encuentre una espuma a base de acrilato. Las posibles técnicas comprenden el uso de agentes espumantes, el mezclado con esferas huecas que pueden expandirse, previamente expandidas y ya completamente expandidas; esferas huecas no expandidas; así como la entrada de gases.

En una forma de realización preferente es el soporte de espuma (S) a base de acrilato un soporte de espuma viscoelástico. Preferentemente es el soporte de espuma (S) a base de acrilato una espuma sintáctica. En el caso de una espuma sintáctica están integradas esferas de vidrio o esferas huecas cerámicas (microesferas) o microbalones en una matriz polimérica. Debido a ello, en el caso de una espuma sintáctica están separadas las cavidades una de otra y están separadas las sustancias que se encuentran en las cavidades (gas, aire) mediante una membrana de la matriz circundante. Debido a ello es el material esencialmente más grueso que las espumas convencionales con inclusiones de gas no reforzadas.

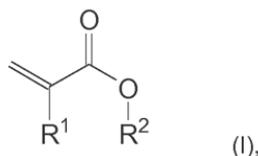
En otra forma de realización de la invención es el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) un poliacrilato, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libre o controlada de uno o varios acrilatos y acrilatos de alquilo. De manera especialmente preferente es el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) un poliacrilato reticulado.

El soporte de espuma (S) a base de acrilato del producto de múltiples capas de acuerdo con la invención puede comprender, además del poliacrilato previsto de acuerdo con la invención, todos los polímeros y/o mezclas de polímeros conocidos por el experto. Preferentemente está constituido el soporte de espuma sólo por poliacrilato como polímero de estructura.

El poliacrilato del soporte de espuma (S) a base de acrilato puede obtenerse preferentemente mediante una polimerización por radicales libre o controlada de uno o varios ácidos (met)acrílicos o (met)acrilatos y de manera especialmente preferente se reticula térmicamente para impedir - precisamente en el caso de capas de soporte de espuma gruesas - un gradiente de reticulación, que puede resultar de un procedimiento de reticulación fotoquímica o de una reticulación por haz de electrones.

En una forma de realización preferente de la invención se usan para la capa del soporte de espuma (S) polímeros que pueden reticularse térmicamente a base de poli(met)acrilato. Preferentemente, el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) puede obtenerse mediante polimerización de monómeros, que está constituido por monómeros de los siguientes grupos (a1), (a2) y (a3). Por "polimerización" se entiende en este punto la reacción que conduce al poliacrilato, que es adecuado especialmente para la formación de la capa del soporte de espuma (S).

(a1) del 70 % al 100 % en peso, con respecto a todos los monómeros que participan en la polimerización, de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y/o un ácido libre de acuerdo con la fórmula estructural (I):



en la que R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y R<sup>2</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>; por "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>" se entiende en cuestión cadenas de alquilo con 1 a 14 átomos de C, comprendiendo estas cadenas de alquilo grupos alquilo de cadena lineal, es decir lineales, y ramificados;

(a2) del 0 % al 30 % en peso, con respecto a todos los monómeros que participan en la polimerización, de monómeros olefinicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan al menos un grupo funcional; los "grupos funcionales" preferentes de los monómeros del grupo (a2) son grupos polares y/o estéricamente exigentes con funcionalidades anhídrido de ácido, arilo, ariloxialquilo y/o alquiloalquilo sustituidos o no sustituidos, así como grupos heterocíclicos y unidades de N,N-dialquilaminoalquilo;

(a3) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, preferentemente en una proporción del 0 % al 5 % en peso, preferentemente de más del 0 % al 5 % en peso, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan un grupo funcional, que conduce por medio del reactivo de acoplamiento a una reticulación covalente.

Preferentemente se usan como monómeros del grupo (a1) monómeros de acrílo, que comprenden acrilatos y metacrilatos con cadenas de alquilo con 1 a 14 átomos de C. Ejemplos preferentes son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados tal como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo. Otros ejemplos que pueden usarse preferentemente en bajas cantidades como monómeros del grupo (a1) son metacrilatos de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilatos de isobornilo. Su proporción asciende preferentemente a como máximo hasta el 20 % en peso, de manera especialmente preferente a como máximo hasta el 15 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de monómeros (a1).

Como monómeros del grupo (a2) se prefieren anhídrido maleico, anhídrido itacónico, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de terc-butilfenilo, metacrilato de terc-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo, así como mezclas de los mismos. También preferentemente se usan como monómeros del grupo (a2) compuestos de vinilo aromáticos, pudiendo comprender los núcleos aromáticos preferentemente grupos de C<sub>4</sub> a C<sub>18</sub> y pudiendo contener heteroátomos. Ejemplos especialmente preferentes de tales monómeros son estireno, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, metilestireno y 3,4-dimetoxiestireno.

Como monómeros del grupo (a3) se prefieren acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxiopropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxiopropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, alcohol alílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, *N*-terc-butilacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido β-acriloiloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilato, y ácido 4-vinilbenzoico, así como mezclas de los mismos.

Los monómeros especialmente preferentes del grupo (a3) pueden seleccionarse ventajosamente también de manera que éstos contengan grupos funcionales que fomentan una reticulación química por haces posterior (por ejemplo mediante haces de electrones o UV). Los fotoiniciadores que pueden copolimerizarse adecuados son por ejemplo acrilato de benzoína y derivados de benzofenona funcionalizados con acrilato. Los monómeros que fomentan una reticulación mediante radiación de electrones son por ejemplo acrilato de tetrahidrofurfurilo, *N*-terc-butilacrilamida, acrilato de alilo, no siendo concluyente esta lista.

En una forma de realización especialmente preferente se seleccionan los monómeros de los grupos (a1) a (a3) de manera que los polímeros resultantes puedan reticularse térmicamente, en particular de manera que los polímeros resultantes tengan propiedades de adhesión sensible a la presión de manera correspondiente a "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, New York, 1989).

El tipo de los comonómeros se selecciona de modo que la temperatura de transición vítrea  $T_g(A)$  de los polímeros de encuentre por debajo de la temperatura de aplicación prevista y asciende preferentemente a 15 °C o inferior. Para conseguir esto se selecciona la composición cuantitativa de la mezcla de monómeros que comprende monómeros de los grupos (a1) a (a3) preferentemente de manera que resulta según la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123) el valor  $T_g(A)$  deseado para el polímero.

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

En el presente documento representa  $n$  el número de orden por los monómeros usados,  $w_n$  la proporción en masa del respectivo monómero  $n$  (% en peso) y  $T_{G,n}$  la respectiva temperatura de transición vítrea del homopolímero de los respectivos monómeros en K.

La determinación de  $T_g(A)$  (o bien " $T_G$ " de acuerdo con la ecuación anterior G1) es posible por medio de procedimiento DSC (procedimiento de medición A4).

Para la preparación de poliácridatos adecuados, que pueden usarse para la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato, se hace reaccionar el monómero o bien se hacen reaccionar los monómeros preferentemente por medio de polimerizaciones por radicales convencionales o polimerizaciones por radicales controladas. Para las polimerizaciones que discurren por radicales se usan preferentemente sistemas de iniciador, que contienen iniciadores radicalarios para la polimerización, en particular iniciadores azoicos o peroxo de formación de radicales que descomponen térmicamente. En principio son adecuados sin embargo todos los iniciadores habituales para acrilatos y/o metacrilatos familiares para el experto. La producción de radicales centrados en C se ha descrito en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. E 19a, páginas 60 a 147. Estos procedimientos se usan de manera preferente en analogía.

Ejemplos de fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos. Como algunos ejemplos no exclusivos de iniciadores radicalarios típicos se mencionan en este caso peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroxoato de terc-butilo, benzopinacol. De manera especialmente preferente se usan como iniciadores radicalarios 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67 de la empresa DuPont), nitrilo de ácido 1,1'-azobis-(ciclohexancarboxílico) (Vazo® 88) y peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16 de la empresa AkzoNobel).

Los pesos moleculares promedio  $M_n$  y  $M_w$  de los poliácridatos producidos en la polimerización por radicales, que pueden usarse como acrilato para el soporte de espuma (S) a base de acrilato, se seleccionan de manera muy preferente de modo que se encuentren éstos en un intervalo de 20.000 a 2.000.000 g/mol; preferentemente se preparan para las capas de los soportes de espuma (S) a base de acrilato acrilatos con pesos moleculares promedio  $M_w$  de 200.000 a 1.200.000 g/mol. La determinación del peso molecular promedio se realiza a través de cromatografía de permeación en gel (CPG).

La polimerización puede realizarse en sustancia, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. A este respecto se pretende mantener lo más bajo posible la cantidad de disolvente usada. Los disolventes orgánicos adecuados son alcanos puros (por ejemplo hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, xileno), ésteres (por ejemplo

5 acetato de etilo, acetato de propilo, de butilo o de hexilo), hidrocarburos halogenados (por ejemplo clorobenceno),  
 alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometiléter), cetonas (por ejemplo acetona,  
 butanona) y éteres (por ejemplo dietiléter, dibutiléter) o mezclas de los mismos. Las reacciones de polimerización  
 acuosas pueden mezclarse con un codisolvente que puede mezclarse con agua o hidrófilo, para garantizar que la  
 10 mezcla de reacción se encuentre durante la conversión de monómeros en forma de una fase homogénea. Los  
 codisolventes que pueden usarse ventajosamente para la presente invención se seleccionan del siguiente grupo que  
 está constituido por alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicoléteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-  
 alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres,  
 organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, derivados de hidroxietér, aminoalcoholes, cetonas y  
 similares así como derivados y mezclas de los mismos.

15 El tiempo de polimerización asciende - dependiendo de la conversión y temperatura - a entre cuatro y 72 horas.  
 Cuanta más alta pueda seleccionarse la temperatura de reacción, es decir cuanta más alta sea la estabilidad térmica  
 de la mezcla de reacción, más bajo puede seleccionarse la duración de la reacción.

Para el inicio de la polimerización es esencial para los iniciadores que descomponen térmicamente la entrada de  
 calor. La polimerización puede iniciarse para los iniciadores que descomponen térmicamente mediante  
 calentamiento hasta de 50 a 160 °C, dependiendo del tipo de iniciador.

20 Además, el uso de agentes reguladores de polimerización es igualmente ventajoso en el sentido de la invención,  
 para realizar por consiguiente la polimerización de manera controlada y poder ejercer influencia sobre la distribución  
 de masa molar.

25 Según esto, para la estabilización de radicales en modo de procedimiento favorable pueden usarse nitróxidos, tal  
 como por ejemplo 2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxilo (PROXYL), 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (TEMPO),  
 derivados del PROXYL o del TEMPO y otros nitróxidos familiares para el experto.

30 Una serie de otros procedimientos de polimerización, según los cuales pueden prepararse los acrilatos, que son  
 adecuados para la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato, en modo de procedimiento alternativo,  
 pueden seleccionarse del estado de la técnica. Así describe el documento WO 96/24620 A1 un procedimiento de  
 polimerización, en el que se usan compuestos radicalarios muy especiales tales como por ejemplo nitróxidos que  
 contienen fósforo, que se basan en imidazolidina.

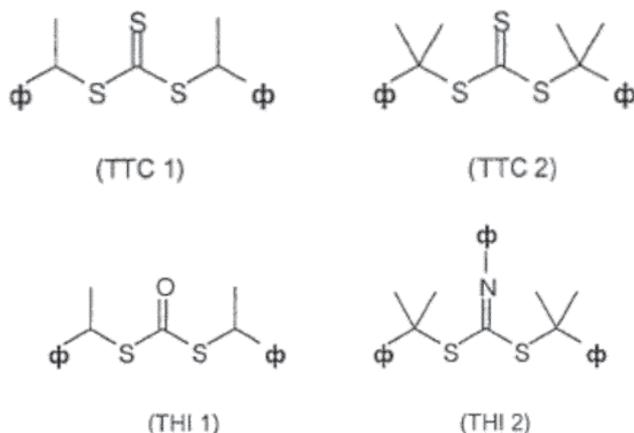
35 El documento WO 98/44008 A1 divulga nitroxilos especiales, que se basan en morfollinas, piperazinonas y  
 piperazindionas.

El documento DE 199 49 352 A1 describe alcoxiaminas heterocíclicas como reguladores en polimerizaciones por  
 radicales controladas.

40 Como otro procedimiento de polimerización controlada puede usarse de manera ventajosa para la síntesis de  
 copolímeros de bloque la polimerización por radicales por transferencia de átomo, *atom transfer radical*  
*polymerization* (ATRP), usándose como iniciador preferentemente haluros monofuncionales o difuncionales  
 secundarios o terciarios y complejos metálicos destinados a la abstracción de (de los) haluro(s). Las distintas  
 45 posibilidades de la ATRP se han descrito además en los documentos de US 5.945.491 A, de US 5.854.364 A y de  
 US 5.789.487 A.

50 Como proceso de preparación muy preferente se realiza una variante de la polimerización RAFT (*reversible addition-  
 fragmentation chain transfer polymerization*). El proceso de polimerización se ha descrito en detalle por ejemplo en  
 los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1. Para la preparación son adecuados de manera especialmente  
 ventajosa tritiocarbonatos de estructura general R<sup>m</sup>-S-C(S)-S-R<sup>m</sup> (*Macromolecules* 2000, 33, páginas 243 a 245).

55 En una variante muy ventajosa se usan por ejemplo los tritiocarbonatos (TTC1) y (TTC2) o los compuestos tio (THI1)  
 y (THI2) para la polimerización, pudiendo ser  $\Phi$  un anillo de fenilo, que puede estar no funcionalizado o puede estar  
 funcionalizado por sustituyentes alquilo o arilo, que pueden estar enlazados directamente o a través de puentes de  
 éster o éter, un grupo ciano o u resto alifático saturado o insaturado. El anillo de fenilo  $\Phi$  puede llevar opcionalmente  
 uno o varios bloques de polímero, por ejemplo polibutadieno, poliisopreno, policloropreno o poli(met)acrilato, que  
 puede estar constituido de manera correspondiente a la definición para P(A) o P(B), o poliestireno, por mencionar  
 sólo algunos ejemplos. Las funcionalizaciones pueden ser por ejemplo halógenos, grupos hidroxilo, grupos epóxido,  
 60 grupos que contienen nitrógeno o azufre, si que esta lista reivindique totalidad.



5 En unión con las polimerizaciones que discurren por radicales de manera controlada mencionadas anteriormente se prefieren sistemas de iniciador, que contienen adicionalmente otros iniciadores radicalarios para la polimerización, en particular los iniciadores azoicos o peroxo enumerados ya anteriormente, que descomponen térmicamente, que forman radicales. En principio son adecuados para esto sin embargo todos los iniciadores habituales conocidos para acrilatos y/o metacrilatos. Además pueden usarse también fuentes de radicales, que sólo liberan radicales bajo radiación UV.

10 A los poliacrilatos que pueden obtenerse mediante los procedimientos descritos, que se usan preferentemente para la formación del soporte de espuma (S) a base de acrilato, puede añadirse al menos una resina adherente. De acuerdo con una forma de realización ventajosa de la invención asciende la proporción de resinas, con respecto a la composición total, a entre el 0 % y el 40 % en peso, ventajosamente a entre el 20 % y el 35 % en peso. Como resinas pegajosas que van a añadirse pueden usarse las resinas adhesivas conocidas previamente y descritas en la bibliografía.

20 En particular se remite a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, resinas de hidrocarburo a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburo hidrogenadas, resinas de hidrocarburo funcionales así como resinas naturales. Preferentemente pueden usarse resinas de  $\alpha$ -pineno, de  $\beta$ -pineno, de  $\delta$ -limoneno, de indeno y resinas de colofonio, sus derivados y sales desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados, resinas terpénicas y resinas terpenofenólicas así como resinas de hidrocarburo C<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub>, C<sub>9</sub> y otras.

25 También pueden usarse ventajosamente combinaciones de estas y otras resinas, para ajustar de acuerdo con lo deseado las propiedades de la capa resultante del soporte de espuma (S) a base de acrilato. De manera especialmente preferente pueden usarse todas las resinas (solubles) compatibles con el correspondiente poliacrilato del soporte de espuma (S) a base de acrilato. En un modo de procedimiento especialmente preferente se añaden resinas terpenofenólicas y/o ésteres de colofonio. Las resinas adhesivas mencionadas anteriormente pueden usarse tanto solas como también en mezcla.

30 Opcionalmente pueden usarse también aditivos tal como cargas en forma de polvo y granulado, colorantes y pigmentos, especialmente también abrasivos y de refuerzo, tal como por ejemplo Aerosil (ácidos silícicos pirogénicos), cretas (CaCO<sub>3</sub>), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y hollines y precisamente en el caso del procesamiento en masa fundida pueden usarse también en altas proporciones del 0,5 al 50 % en peso, con respecto a la formulación total de la composición que conduce al soporte de espuma (S) a base de acrilato. Muy preferentemente pueden usarse Aerosil y distintas formas de creta como carga, usándose de manera especialmente preferente creta de tipo Mikrosöhl. En caso de proporciones preferentes de hasta el 30 % en peso prácticamente no se modifican las propiedades técnicas de adhesivo (resistencia al cizallamiento a TA, fuerza adhesiva inmediata sobre acero y PE) de acrilatos adecuados mediante la adición de carga.

40 Además pueden añadirse o introducirse mediante preparación de mezclas, precisamente en el caso de la polimerización en sustancia y del procesamiento posterior de la masa fundida de polímero, cargas difícilmente inflamables, tal como por ejemplo polifosfato de amonio, además cargas eléctricamente conductoras (tales como por ejemplo hollín conductor, fibras de carbono y/o esferas revestidas de plata), además materiales térmicamente conductores (tales como por ejemplo nitruro de boro, óxido de aluminio, carburo de silicio), además aditivos ferromagnéticos (tales como por ejemplo óxidos de hierro (III)), además aditivos para el aumento de volumen, en particular para la preparación de capas espumadas o bien espumas sintéticas, tal como por ejemplo agentes espumantes, esferas macizas de vidrio, esferas huecas de vidrio, microesferas carbonizadas, microesferas huecas fenólicas, microesferas de otros materiales, microbalones expandibles (a continuación también "microesferas de plástico expandibles") (por ejemplo del tipo Expancel® de la empresa AkzoNobel), ácido silícico, silicatos, materias

primas renovables de manera orgánica, por ejemplo harina de madera, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras), además agentes antioxidantes, agentes protectores frente a la luz, agentes protectores frente al ozono, agentes de preparación de mezcla y/o agentes espumantes. Como agentes antioxidantes pueden usarse preferentemente tanto agentes antioxidantes primarios, por ejemplo 4-metoxifenol o Irganox® 1076, como también agentes antioxidantes secundarios, por ejemplo Irgafos® TNPP o Irgafos® 168 de la empresa BASF, también en combinación entre sí. En este caso debe remitirse sólo en este punto a otros tipos Irganox® correspondientes de la empresa BASF o bien Hostanox® de la empresa Clariant. Como otros agentes excelentes contra el envejecimiento pueden usarse fenotiazina (captador de radicales de C) así como hidroquinonametiléter en presencia de oxígeno así como el propio oxígeno.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención está espumada la capa del soporte de espuma (S) mediante uso de microbalones. En el caso de tales microbalones, también denominados microesferas de plástico expandibles, se trata de esferas huecas elásticas, que presentan una envoltura polimérica termoplástica; éstos se designan por tanto también como microesferas poliméricas expandibles. Estas esferas están rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas fluidificado. Como material de envoltura se usan en particular poliacrilonitrilo, poli(dicloruro de vinilo) (PVDC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliamidas o poliácridatos. Como líquido de bajo punto de ebullición son adecuados en particular hidrocarburos de los alcanos de bajo peso molecular, por ejemplo isobutano o isopentano, que están incluidos como gas fluidificado bajo presión en la envoltura polimérica.

Mediante una acción sobre los microbalones, en particular mediante una acción de calor - en particular mediante alimentación o generación de calor, por ejemplo mediante ultrasonido o radiación de microondas -, se ablanda por un lado la envoltura polimérica externa. Al mismo tiempo se transforma el gas propelente líquido que se encuentra en la envoltura en su estado gaseoso. Con una determinada combinación de presión y temperatura se ensanchan los microbalones de manera irreversible y se expanden tridimensionalmente. La expansión finaliza cuando se compensan la presión interna y la presión externa. Dado que la envoltura polimérica permanece, se consigue así una espuma de célula cerrada. En una forma de realización preferente de la invención, para la preparación del soporte de espuma (S) a base de acrilato, antes de la expansión se mezcla el acrilato que forma la capa del soporte de espuma con microesferas de plástico expandibles.

Puede obtenerse comercialmente una pluralidad de tipos de microbalones, tal como por ejemplo de la empresa Akzo Nobel los tipos Expancel DU (*dry unexpanded*), que se diferencian esencialmente por su tamaño (de 6 a 45 µm de diámetro en el estado no expandido) y su temperatura de inicio necesaria para la expansión (de 75 °C a 220 °C).

Además pueden obtenerse tipos de microbalones no expandidos también como dispersión acuosa con una proporción de sólido o bien microbalón de aprox. el 40 % al 45 % en peso, además también como microbalones unidos a polímero (mezclas básicas), por ejemplo en etileno-acetato de vinilo con una concentración de microbalón de aprox. el 65 % en peso. Además pueden obtenerse los denominados sistemas de suspensión de microbalones, en los que se encuentran los microbalones con una proporción de sólido del 60 % al 80 % en peso como dispersión acuosa. Tanto las dispersiones de microbalones, las suspensiones de microbalones como también las mezclas básicas son adecuados, tal como los tipos DU, para la espumación de manera correspondiente al perfeccionamiento ventajoso de la invención.

Mediante su cubierta polimérica flexible, termoplástica tienen las espumas preparadas con microbalones una capacidad de superación de grietas más alta que aquéllas que están rellenas con microesferas huecas no expandibles, no poliméricas (tales como esferas huecas de vidrio o cerámica). Por lo tanto son adecuadas mejor para la compensación de tolerancias de acabado. Además puede compensarse mejor en tal espuma las tensiones térmicas.

En una forma de realización de la invención, a continuación de la polimerización puede combinarse o bien mezclarse el acrilato que forma el soporte de espuma a base de acrilato, también con otros polímeros. Para ello son adecuados polímeros a base de caucho natural, caucho de síntesis, copolímero de bloque de compuestos aromáticos de vinilo, por ejemplo copolímero de bloque de estireno, EVA, caucho de silicona, caucho de acrílico, poliviniléter. La preparación de las combinaciones de polímeros se realiza o bien en solución o se realiza en una prensa extrusora, preferentemente en una prensa extrusora de múltiples husillos o en una mezcladora de cilindros planetaria en la masa fundida. En el caso de una combinación de polímeros asciende la proporción del acrilato que forma el soporte de espuma (S) a base de acrilato preferentemente a al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 55 % en peso, con respecto al peso total de todos las partes constituyentes del soporte de espuma (S). Así se garantiza que la composición de polímero (P) presente una suficiente adherencia sobre la capa del soporte de espuma a base de acrilato y se garantiza una estabilidad frente a productos químicos del soporte satisfactorio.

Opcionalmente pueden añadirse al acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato, es decir al acrilato que forma el soporte de espuma (S) a base de acrilato, los plastificantes habituales (agentes de plastificación), en particular en concentraciones de hasta el 5 % en peso. Como plastificantes pueden usarse por ejemplo poliácridatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos, polifosfatos, adipatos y/o citratos.

Preferentemente se eleva la resistencia interna (cohesión) del soporte de espuma a base de acrilato, preferentemente del soporte de espuma de poliacrilato viscoelástico mediante una reticulación. Para ello pueden añadirse a las masas que contienen acrilato descritas anteriormente de manera opcional sustancias reticuladoras compatibles. Como reticuladores del acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato son adecuados por ejemplo quelatos metálicos, isocianatos multifuncionales, aminas multifuncionales, epóxidos multifuncionales, aziridinas multifuncionales, oxazolinas multifuncionales, carbodiimidias multifuncionales o alcoholes multifuncionales, que reaccionan con funcionalidades reactivas y contenidas en el acrilato. También pueden usarse acrilatos multifuncionales ventajosamente como reticuladores para una radiación actínica.

La al menos una capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato del producto de múltiples capas de acuerdo con la invención tiene preferentemente un espesor de capa de al menos 0,3 mm, de manera especialmente preferente de al menos 0,5 mm. Un intervalo de espesor de capa típico para una capa de espuma de este tipo se encuentra entre 0,3 mm y 5 mm, preferentemente de 0,5 mm hasta 2 mm, aún más preferentemente entre 0,5 mm y 1,2 mm. La capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato presenta una estructura de membrana celular, preferentemente una estructura de membrana de célula cerrada, de manera especialmente preferente una estructura de espuma sintáctica, en la que del 15 % al 85 % del volumen se ocupa por cavidades.

La al menos una capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato de los productos de múltiples capas de acuerdo con la invención se las arregla también sin resinas adhesivas (K), aditivos (Ad), a los que pertenecen también las cargas mencionadas, plastificantes (W) o polímeros adicionales (P), además también sin K+Ad, K+W, K+P, Ad+W y las otras combinaciones de dos componentes posibles de manera permutativa, además también sin K+Ad+W, K+Ad+P y las otras combinaciones de tres componentes posibles de manera permutativa o sin K+Ad+W+P.

*Realización del procedimiento adicional para la preparación de la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato*

La preparación de la al menos una capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato del producto de múltiples capas de acuerdo con la invención puede realizarse a partir de solución o sin disolventes a partir de la masa fundida. Se prefiere especialmente el procesamiento a partir de la masa fundida, dado que debido a la falta de etapa de secado pueden prepararse espumas con capas especialmente gruesas. Para la formación de espuma del acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato se tienen en cuenta técnicas habituales. Tal como se ha descrito anteriormente, es deseable una reticulación térmica de la espuma viscoelástica, dado que por consiguiente a diferencia de la reticulación fotoquímica o del curado por haz de electrones puede evitarse un gradiente de reticulación. La reticulación térmica puede realizarse en particular ventajosamente de manera correspondiente a los procedimientos de reticulación térmica mencionados en los documentos EP 0 752 435 A1 y EP 1 978 069 A1 de masas fundidas de poliacrilato, que se incluyen por tanto de manera explícita en el contenido de divulgación del presente documento. La invención no está sin embargo limitada a esto. Además pueden usarse todos los procedimientos de reticulación familiares para el experto. Ante este hecho se recurre en el sentido de la presente invención preferentemente a técnicas de espumación, que no obstaculizan una reticulación del acrilato que forma la capa del soporte de espuma a base de acrilato.

Además se prefiere especialmente el procesamiento a partir de la masa fundida, dado que por consiguiente puede controlarse de manera dirigida el proceso de espumación, de manera que puede ajustarse óptimamente la estructura celular así como la densidad del soporte de espuma. El proceso de espumación puede realizarse en particular ventajosamente de manera correspondiente al documento WO 2010/112346 A1, que se incluye por tanto de manera explícita en el contenido de divulgación del presente documento. La invención no está sin embargo limitada a esto.

Otra forma de realización muy ventajosa del proceso de espumación de la presente invención es el uso de microesferas de plástico expandibles y la supresión dirigida de la espumación en el proceso de extrusión, que se realiza sólo tras abandonar una boquilla mediante la pérdida de presión generada debido a ello.

El procedimiento para la supresión de la espumación mediante expansión de microesferas de plástico expandibles de este tipo en el proceso de extrusión se realiza preferentemente tal como sigue (véanse las figuras 1 y 2). El acrilato de que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato se funde y se transporta - en particular por medio de una unidad de transporte 1 - a una unidad de mezclado 2. En ésta y eventualmente en una o varias otras unidades de mezclado 3 (como unidades de mezclado 2, 3 son adecuadas en particular prensas extrusoras tales como prensas extrusoras de doble husillo y/o prensas extrusoras de cilindros planetarias) se añaden mediante mezclado en determinados puntos de dosificación 22, 23, 34, 35, 36 otros componentes necesarios y eventualmente opcionales tales como resinas, agentes aceleradores, reticuladores, cargas y similares y también los microbalones.

En el caso necesario, al menos una de las unidades de mezclado 2, 3 u otra unidad opcionalmente prevista (no representada en las figuras) es adecuada para desgasificar la masa fundida polimérica. Puede prescindirse de esta unidad de desgasificación, en particular cuando todas las partes constituyentes de la mezcla se hubieran desgasificado ya antes de la adición y se hubiera evitado la nueva introducción de gases. Ventajosamente se usa un domo de vacío V para la generación del vacío parcial, que provoca la desgasificación. La adición de los

microbalones tiene lugar en particular con presión elevada, para suprimir a la temperatura de la masa fundida polimérica una expansión demasiado temprana de las microesferas huecas.

5 La mezcla de masa fundida preparada de esta manera se transfiere a una boquilla 5. Al abandonar la boquilla 5 tiene lugar una caída de la presión, de modo que las microesferas huecas tras su abandono, o sea tras la caída de la presión, se expanden y proporcionan una espumación de la masa polimérica. La masa espumada de esta manera se moldea a continuación, en particular mediante una laminadora 4, tal como una calandria laminadora.

10 El procedimiento se explica en más detalle a continuación por medio de dos figuras, sin que mediante esta descripción a modo de ejemplo se quiera limitar de manera innecesaria en la enseñanza de acuerdo con la invención. Muestra

La figura 1 una estructura de dispositivo especialmente conveniente para la realización del procedimiento  
y  
15 la figura 2 superpuesta a la estructura de dispositivo tratada anteriormente a modo de ejemplo una asignación local de las etapas de procedimiento individuales y para ello en particular los parámetros temperatura y presión.

20 La disposición de las unidades y las partes constituyentes de aparatos del procedimiento, en particular de las unidades de mezclado, está representada a modo de ejemplo y puede variarse dependiendo de la conducción del procedimiento.

#### Figura 1

25 En una primera unidad 1, por ejemplo en una unidad de transporte tal como una prensa extrusora (en particular una prensa extrusora de un solo husillo), se funde el polímero que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato y se transporta en particular por medio de esta unidad de transporte 1 como masa fundida polimérica a través de una pieza de conexión 11 en particular que puede calentarse (por ejemplo un tubo flexible o un tubo) hacia una segunda unidad 2, en particular una unidad de mezclado tal como una prensa extrusora de doble husillo.

30 A través de uno o varios sitios de dosificación 22, 23 en la segunda unidad pueden añadirse aditivos de manera conjunta o separados uno de otro a la masa fundida polimérica base, tal como por ejemplo todas las resinas o una parte de las resinas, el sistema de agente reticulador o partes del mismo (en particular agente reticulador y/o agente acelerador), cargas, pastas de color o similares.

35 Antes de abandonar la unidad 2, o sea en particular la prensa extrusora de doble husillo, se desgasifica la masa fundida polimérica así mezclada, en particular a través de un domo de vacío V con una presión de 175 mbar o inferior, y a continuación a través de una segunda pieza de conexión 24 en particular que puede calentarse (por ejemplo un tubo flexible o un tubo) se transporta hacia una tercera unidad 3, en particular una segunda unidad de mezclado, por ejemplo una prensa extrusora laminadora planetaria dotada de un anillo de obturación deslizante 36.

40 La tercera unidad 3, en particular la prensa extrusora laminadora planetaria, dispone de una o varias zonas de mezclado 31, 32 que pueden calentarse y de una o varias posibilidades de inyección o bien de dosificación 33, 34, 35, para añadir la masa fundida polimérica y mezclarla con otros componentes y/o aditivos - en particular ya desgasificados.

45 A través de un sitio de dosificación 34 se añade por ejemplo una resina o una mezcla de resinas. Ventajosamente se desgasificó la resina o bien la mezcla de resinas previamente en un domo de vacío V separado. A través de un sitio de dosificación 35 (en este caso dibujado sólo esquemáticamente en el mismo sitio que 34, puede tratarse - y se trata por regla general - sin embargo absolutamente de otro sitio de dosificación colocado en otro sitio de la prensa extrusora) se añaden los microbalones incluidos en un líquido. A través del mismo sitio de dosificación u otro sitio de dosificación, no representado en la figura 1, puede añadirse el sistema de agente reticulador o partes del mismo (en particular componentes que faltan aún del sistema de agente reticulador). Ventajosamente pueden añadirse el sistema de agente reticulador o partes del mismo - en particular agente reticulador y/o agente acelerador -  
50 conjuntamente con los microbalones como mezcla de microbalón-sistema de agente reticulador. En una zona de calentamiento 32 (zonas de calentamiento que pueden calentarse) se prepara la mezcla de la masa fundida polimérica con los componentes y/o aditivos añadidos, en cualquier caso los microbalones.

55 La mezcla fundida producida de esta manera se transfiere a través de otra pieza de conexión u otra unidad de transporte 37, tal como por ejemplo una bomba de rueda dentada, a una boquilla 5. Tras abandonar la boquilla 5, o sea tras la caída de presión, se expanden los microbalones introducidos, de modo que se produce una masa polimérica espumada, en particular una masa autoadhesiva espumada, que se moldea a continuación, por ejemplo se moldea por medio de una calandria laminadora 4 en forma de banda (cilindros 41, 42, 43 de la calandria, material de soporte 44, sobre el que se coloca la capa de polímero).

65

Figura 2

El acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato se funde en una primera unidad 1, por ejemplo en una unidad de transporte tal como una prensa extrusora (en particular una prensa extrusora transportadora de un solo husillo), y con ésta se transporta como masa fundida polimérica a través de un tubo flexible 11 que puede calentarse o una pieza de conexión similar (por ejemplo un tubo) hacia una segunda unidad 2, por ejemplo una unidad de mezclado tal como una prensa extrusora laminadora planetaria. En la figura 2 está previsto para ello a modo de ejemplo una prensa extrusora laminadora planetaria construida de manera modular con cuatro módulos, que pueden calentarse independientemente entre sí ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ).

A través de la abertura de dosificación 22 pueden añadirse otros componentes, en este caso en particular una resina fundida o una mezcla de resinas fundida (para la mejor capacidad de mezcla puede ser ventajoso seleccionar en el segmento  $T_2$ , preferentemente también en el segmento  $T_1$  una alta temperatura). Igualmente existe la posibilidad de alimentar aditivos o cargas adicionales, tal como por ejemplo pastas de color, a través de otros sitios de dosificación existentes, tal como 22 en una unidad 2 (no dibujado de manera separada). En el sitio de dosificación 23 puede añadirse ventajosamente el agente reticulador. Para ello es ventajoso reducir la temperatura de la masa fundida para reducir la reactividad del agente reticulador y mediante esto elevar el tiempo de procesamiento (temperatura en el segmento  $T_4$  baja, ventajosamente también en el segmento  $T_3$  baja).

Por medio del tubo flexible 24b que puede calentarse o de una pieza de conexión similar y una bomba de masa fundida 24a u otra unidad de transporte se transfiere la masa fundida polimérica a una tercera unidad 3, por ejemplo otra unidad de mezclado tal como una prensa extrusora de doble husillo, y se alimenta en la posición 33 en esta unidad 3. En el sitio de dosificación 34 se añade por ejemplo el componente de agente acelerador. La prensa extrusora de doble husillo está diseñada ventajosamente de manera que ésta pueda usarse como dispositivo de desgasificación. Así, por ejemplo en el sitio representado puede liberarse toda la mezcla de todas las inclusiones de gas en un domo de vacío V con una presión de 175 mbar o inferior. A continuación de la zona de vacío se encuentra sobre el husillo un blíster B (un punto de reducción configurado en particular como hendidura circundante, por ejemplo como hendidura anular, en el espacio de extrusión, que sirve en particular para el ajuste de la presión de la masa fundida procesada en la prensa extrusora), que permite un establecimiento de presión en el segmento S que sigue a esto. Mediante el control adecuado del número de revoluciones de la prensa extrusora y de la unidad de transporte conectada posteriormente a la prensa extrusora, por ejemplo una bomba de masa fundida 37a, se establece en el segmento S entre el blíster B y la bomba de masa fundida 37a una presión de 8 bar o mayor. En este segmento S se añade en un sitio de dosificación 35 la mezcla de microbalones (microbalones incluidos en un líquido) y se introduce en la prensa extrusora de manera homogénea en la masa polimérica.

La mezcla fundida producida de esta manera se transfiere por medio de la unidad de transporte (bomba de masa fundida 37a y una pieza de conexión 37b, por ejemplo un tubo flexible) a una boquilla 5. Tras abandonar la boquilla 5, o sea tras la caída de la presión, se expanden los microbalones introducidos, de modo que se produce una masa polimérica espumada, en particular una capa de soporte S espumada, que se moldea a continuación, por ejemplo se moldea por medio de una calandria laminadora 4 en forma de banda.

Además pueden usarse todos los procesos de espumación químicos y físicos familiares para el experto para la transformación del acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato en una espuma. A este respecto ha de prestarse atención sin embargo a que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato, siempre que sea necesario, siga siendo reticulable térmicamente.

En otro aspecto se refiere la presente invención a un procedimiento para la preparación de los productos de múltiples capas de acuerdo con la invención, que comprende

- (i) facilitar la capa descrita en el presente documento del soporte de espuma (S) a base de acrilato con un lado superior y un lado inferior; y
- (ii) aplicar la composición de polímero (P) de múltiples fases descrita en el presente documento sobre el lado superior y/o el lado inferior del soporte de espuma (S).

La etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende a este respecto preferentemente las siguientes etapas de procedimiento:

- (a) la facilitación de uno o varios acrilatos y acrilatos de alquilo, que pueden polimerizarse por medio de polimerización por radicales libre o controlada;
- (b) la polimerización de los acrilatos y acrilatos de alquilo facilitados en la etapa de procedimiento (a) con formación del poliacrilato descrito en el presente documento; y
- (c) la transformación del poliacrilato obtenido en la espuma de poliacrilato descrita en el presente documento, preferentemente la espumación del poliacrilato obtenido con formación de la espuma de poliacrilato, de manera especialmente preferente la reticulación y espumación o la espumación y reticulación del poliacrilato con formación de una espuma de poliacrilato reticulada; y

(d) moldear la espuma de poliacrilato para dar una capa del soporte de espuma (S) descrito en el presente documento.

5 Debido a la idoneidad descrita en el presente documento de la composición de polímero (P) de múltiples fases para la adhesión de objetos, en particular para la adhesión de objetos con superficies de baja energía, se refiere la presente invención además a una banda adhesiva que comprende el producto de múltiples capas de acuerdo con la invención, así como al uso del producto de múltiples capas para la adhesión de objetos, en particular para la adhesión de superficies con baja energía.

10 Los productos de múltiples capas de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para la adhesión de distintos materiales y componentes tales como emblemas, piezas moldeadas de cuerpos de plástico (por ejemplo amortiguadores) y juntas de goma en la carrocería de vehículos. La adhesión es posible a este respecto en particular también sólo tras una etapa de lacado de la carrocería con una laca LSE, de manera que la superficie de la carrocería presente las propiedades de materiales con baja energía.

15 A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos concretos.

### Ejemplos

20 Procedimientos de medición (general):

Valor K (según FIKENTSCHER) (procedimiento de medición A1):

25 El valor K es una medida del tamaño molecular promedio de sustancias altamente poliméricas. Para la medición se prepararon soluciones de polímero toluénicas al uno por ciento (1 g/100 ml) y con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG se determinaron sus viscosidades cinemáticas. Tras estandarizar con respecto a la viscosidad del tolueno se obtienen las viscosidades relativas, a partir de las cuales puede calcularse según Fikentscher el valor K (Polymer 1967, 8, 381 y siguientes)

30 Cromatografía de permeación en gel CPG (procedimiento de medición A2):

35 Las indicaciones del peso molecular promediado en peso  $M_w$  y de la polidispersidad PD en este documento se refieren a la determinación por cromatografía de permeación en gel. La determinación se realiza en 100  $\mu$ l de muestras filtradas transparentes (concentración de muestras 4 g/l). Como eluyente se usa tetrahidrofurano con un 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realiza a 25 °C. Como columna previa se usa una columna tipo PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usan las columnas del tipo PSS-SDV, 5  $\mu$ , 10<sup>3</sup> Å así como 10<sup>5</sup> Å y 10<sup>6</sup> Å 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 se realiza frente a patrones de PMMA (calibración con poli(metacrilato de metilo)).

40 Contenido en sólidos (procedimiento de medición A3):

45 El contenido en sólidos es una medida de la proporción de partes constituyentes no evaporables en una solución de polímero. Éste se determina gravimétricamente, pesándose la solución, entonces evaporándose durante 2 horas a 120 °C en un armario de secado las proporciones evaporables y volviendo a pesar el residuo.

Temperatura de transición vítrea estática Tg (procedimiento de medición A4)

50 La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se realiza a través de la calorimetría diferencial dinámica según la norma DIN 53765. Las indicaciones con respecto a la temperatura de transición vítrea Tg se refieren al valor de temperatura de conversión vítrea Tg según la norma DIN 53765:1994-03, siempre que no se haya indicado de otro modo en el caso particular.

Determinación de la densidad por medio del picnómetro (procedimiento de medición A5a)

55 El principio de medición se basa en el desplazamiento del líquido que se encuentra en el picnómetro. A este respecto se pesa primero el picnómetro vacío o bien el picnómetro relleno con líquido y después se proporciona el cuerpo que va a medirse en el recipiente. A partir de las diferencias de peso se calcula la densidad del cuerpo:

60 Es

- $m_0$  la masa del picnómetro vacío,
- $m_1$  la masa del picnómetro relleno con agua,
- $m_2$  la masa del picnómetro con el cuerpo sólido,
- 65 •  $m_3$  la masa del picnómetro con el cuerpo sólido, relleno con agua,

- $\rho_W$  la densidad del agua a la correspondiente temperatura,
- $\rho_F$  la densidad del cuerpo.

Entonces resulta la densidad del cuerpo sólido en:

5

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

Se realiza por muestra en cada caso una determinación triple. Ha de prestarse atención a que en este procedimiento se obtiene la densidad aparente (en cuerpos sólidos porosos, en cuestión una espuma, la densidad se basa en el volumen incluyendo los espacios de poros).

10

Procedimiento rápido de determinación de la densidad a través de la carga de masa y el espesor de capa (procedimiento de medición A5b)

15 El peso volumétrico o bien la densidad  $\rho$  de la capa aplicada se determina a través de la relación del peso por unidad de superficie con respecto al respectivo espesor de capa:

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

20 MA = carga de masa/peso por unidad de superficie (sin peso de revestimiento) en [kg/m<sup>2</sup>]  
d = espesor de capa (sin espesor de revestimiento) en [m]

También en este procedimiento se obtiene la densidad aparente.

25 Esta determinación de la densidad es adecuada en particular para la determinación de la densidad total de productos acabados, también de múltiples capas.

Procedimientos de medición (en particular masas adhesivas sensibles a la presión):

30 Ensayo de fuerza adhesiva a 180 ° (procedimiento de medición H1):

Una tira de 20 mm de ancho de una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato aplicada sobre poliéster como capa se aplicó sobre una placa de acero, que se limpió previamente dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira adhesiva sensible a la presión se presionó dos veces con una presión de apriete que corresponde a un peso de 2 kg sobre el sustrato. La banda adhesiva se retiró a continuación inmediatamente con una velocidad de 300 mm/min y en un ángulo de 180 ° del sustrato. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

35

Los resultados de medición están indicados en N/cm y se han determinado a partir de tres mediciones. De manera análoga se determinó la fuerza adhesiva sobre polietileno (PE) y laca. Como laca se usó – también para ejemplos medidos según el procedimiento de medición H2 – en cada caso la laca Uregloss® Colorless (n.º de producto FF79-0060 0900) de la empresa BASF.

40

Fuerza adhesiva a 90 ° sobre acero – lado abierto y cubierto (procedimiento de medición H2):

45

La determinación de la fuerza adhesiva sobre acero se realiza en un clima de prueba de 23 °C +/- 1 °C de temperatura y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa. Las muestras se cortaron a 20 mm de ancho y se pegaron sobre una placa de acero. La placa de acero se limpia antes de la medición y se acondiciona. Para ello se limpia la placa en primer lugar con acetona y después se deja 5 minutos al aire, para que pueda evaporarse el disolvente. El lado del material compuesto de tres capas alejado de la base de prueba se cubrió entonces con una lámina de aluminio de 50 µm, de manera que se impide que la muestra se estire durante la medición. Después se realizó el arrollamiento de la muestra de prueba sobre la base de acero. Para ello se arrolló la cinta con un rodillo de 2 kg cinco veces en vaivén, con una velocidad de arrollamiento de 10 m/min. Inmediatamente tras el arrollamiento se deslizó la placa de acero en un soporte especial, que permite retirar la muestra en un ángulo de 90 ° perpendicularmente hacia arriba. La medición de la fuerza adhesiva se realizó con una máquina de prueba de tracción de Zwick. En la aplicación del lado cubierto sobre la placa de acero se lamina el lado abierto del material

50

55

compuesto de tres capas en primer lugar contra la lámina de aluminio de 50 µm, se separa el material separador y se pega sobre la placa de acero, se arrolla de manera análoga y se mide.

5 Los resultados de medición de los dos lados, abierto y cubierto, están indicados en N/cm y están promediados a partir de tres mediciones.

Tiempo de permanencia por cizallamiento (masa adhesiva sensible a la presión sobre lámina de PET, procedimiento de medición H3):

10 Una tira de 13 mm de ancho y más de 20 mm (por ejemplo 30 mm) de longitud de la banda adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa, que se limpió tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de adhesión ascendía a 20 mm · 13 mm (longitud · anchura), sobresaliendo la banda adhesiva por la placa de prueba en el borde (por ejemplo 10 mm que corresponde a la longitud indicada anteriormente de 30 mm). A continuación se presionó la banda adhesiva cuatro veces con una presión de apriete que corresponde a un peso de 2 kg sobre el soporte de acero. Esta muestra se colgó perpendicularmente, de modo que el extremo saliente de la banda adhesiva señala hacia abajo.

15 A temperatura ambiente se fijó un peso de 1 kg en el extremo sobresaliente de la banda adhesiva. La medición se realiza en clima normalizado (23 °C +/- 1 °C, 55 % +/- 5 % de humedad del aire relativa) y a 70 °C en un armario de secado, cargándose para esta medición la muestra con un peso de 0,5 kg.

20 Los tiempos de permanencia por cizallamiento medidos (tiempos hasta el desprendimiento completo de la banda adhesiva de la base; interrupción de la medición a 10.000 min) están indicados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

25 Tiempo de permanencia por cizallamiento – lado abierto y cubierto (artículo de banda adhesiva, procedimiento de medición H4):

30 La preparación de muestras se realizó en un clima de prueba de 23 °C +/- 1 °C de temperatura y un 50 % +/- 5 % de humedad del aire relativa. La muestra de prueba se cortó en 13 mm y se pegó sobre una placa de acero. La superficie de adhesión asciende a 20 mm · 13 mm (longitud · anchura). Antes de la medición se limpió y se acondicionó la placa de acero. Para ello se limpia la placa en primer lugar con acetona y después se deja durante 5 minutos al aire para que pueda evaporarse el disolvente. Tras la adhesión se reforzó el lado abierto con una lámina de aluminio de 50 µm y se arrolló con un rodillo de 2 kg dos veces en vaivén. A continuación se colocó un lazo de cinta en el extremo sobresaliente del material compuesto de tres capas. La muestra se suspendió entonces en un dispositivo adecuado y se cargó con 10 N. El dispositivo de suspensión está creado de modo que el peso carga la muestra en un ángulo de 179 ° +/- 1 °. Debido a ello se garantiza que no pueda descascarillarse el material compuesto de tres capas del borde inferior de la placa. El tiempo de permanencia por cizallamiento medido, el tiempo entre la suspensión y la caída de la muestra, está indicado en minutos y corresponde al valor medio de tres mediciones. Para la medición del lado cubierto se refuerza el lado abierto en primer lugar con la lámina de aluminio de 50 µm, se separa el material separador y se pega sobre la placa de prueba de manera análoga a la descripción del lado abierto. La medición se realiza en clima normalizado (23 °C, 55 % de humedad del aire relativa).

45 Resistencia al cizallamiento dinámico (procedimiento de medición H5):

50 Una banda adhesiva de transferencia cuadrada con una longitud de borde de 25 mm se adhiere entre dos placas de acero y se presiona durante 1 minuto con 0,9 kN (fuerza P). Tras un almacenamiento de 24 h se separa el material compuesto en una máquina de prueba de tracción de la empresa ZWICK con 50 mm/min a 23 °C y un 50 % de humedad del aire relativa de modo que las dos placas de acero se espacian bajo un ángulo de 180 °. La fuerza máxima se determina en N/cm<sup>2</sup>.

Estabilidad frente a productos químicos, en particular frente a bencina 60/95, aceite de motor y combustible diésel (procedimiento de medición H6):

55 La preparación de muestras y la medición se realiza de acuerdo con el procedimiento de medición H1. La muestra ya pegada se coloca en el disolvente que en cada caso va a someterse a estudio y calentado hasta 23 °C durante 10 min. A continuación se saca la muestra del baño de disolvente y se limpia, y el resto del disolvente se evapora en el intervalo de 10 min antes de realizar una medición de la fuerza adhesiva en comparación con una muestra de la misma banda adhesiva, que tenía el mismo tiempo de contacto con el sustrato sin embargo no se almacenó en un disolvente.

60 La siguiente tabla contiene los productos químicos que pueden obtenerse comercialmente, usados en los ejemplos descritos en el presente documento.

<i>Compuesto químico</i>	<i>Nombre comercial</i>	<i>Fabricante</i>	<i>N.º CAS</i>
1,3-butadieno, homopolímero, hidrogenado, terminado con hidroxilo, monometacrilato acrilato de isoestearilo	L-1253	Kuraray	260057-97-4
2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
acetilacetato de aluminio	-	Sigma-Aldrich	13963-57-0
resina de hidrocarburo líquida (base C <sub>5</sub> )	Wingtack® 10	Cray Valley	26813-14-9
resina de hidrocarburo (a base de C <sub>5</sub> , baja proporción de compuestos aromáticos, punto de ablandamiento (Ring & Ball) 94 °C)	Piccotac®1095-N	Eastman	-
poliisopreno líquido hidrogenado	LIR-290	Kuraray	151789-04-7
SBS (aprox. el 16 % en peso de dibloque, contenido en poliestireno de bloque: 31 % en peso)	Kraton® D1101	Kraton Polymers	9003-55-8
SBS (aprox. el 76 % en peso de dibloque, contenido en poliestireno de bloque: 31 % en peso)	Kraton® D1118 E	Kraton Polymers	9003-55-8
resina de hidrocarburo (a base de C <sub>5</sub> y C <sub>9</sub> con baja proporción de compuestos aromáticos, punto de ablandamiento (Ring & Ball) aprox. 95 °C)	Scorez™2203	Exxon Mobil	64742-16-1
aceite nafténico	Shellflex® 371	Shell	64742-2-5
2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN)	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato	Uvacure®1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
bis(difenil fosfato) de resorcinol	Reofos® RDP	Chemtura	57583-54-7
pentaeritritoltetraglicidiléter	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina	Jeffcat® Z-130	Huntsman	6711-48-4
microbalones (MB) (microesferas secas-no expandidas, diámetro 9 - 15 µm, temperatura de inicio de expansión 106 - 111 °C, densidad TMA ≤ 25 kg/m <sup>3</sup> )	Expancel®051 DU 40	Expancel Nobel Industries	

#### I Preparación de los copolímeros tipo peine (A) - P 1 a P 4

A continuación se describe la preparación de copolímeros tipo peine (A) a modo de ejemplo.

5

#### Ejemplo P 1:

Un reactor de vidrio de 100 l convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 1,2 kg de ácido acrílico (AS, 3 %), 20,97 kg de acrilato de 2-etilhexilo (EHA, 52,43 %), 9,83 kg de acrilato de butilo (BA, 24,57 %), 4,0 kg de acrilato de isobornilo (IBOA, 10 %), 4,0 kg de macrómero L-1253 (10 %) y 20,8 kg de acetona / bencina 60/95 (1:1). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 0,8 kg de Vazo® 67. A continuación se calentó el baño de calentamiento externo hasta 75 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras un tiempo de reacción de 1 h se añadieron de nuevo 0,8 kg de Vazo® 67. Durante un espacio de tiempo de 5 h (calculado a partir de la última adición de Vazo® 67) se diluyó en cada caso cada hora dependiendo del aumento de la viscosidad con en cada caso de 5,0 a 10,0 kg de bencina 60/95, de modo que se garantizaba un mezclado suficiente. Para la reducción de los monómeros residuales se añadieron tras 6 y tras 7 h a partir del inicio de la reacción (o sea calculado a partir de la primera adición de Vazo® 67) en cada caso 1,5 kg de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) y se diluyó entre tanto aún con 15 kg de bencina 60/95. La reacción se interrumpió tras un tiempo de reacción de 24 h mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente.

20

#### Copolímeros tipo peine (A) - P 2 a P 4

La preparación de los copolímeros tipo peine P 2 a P 4 se realizó de manera análoga al ejemplo P 1. Las indicaciones cuantitativas porcentuales de los monómeros en cada caso usados están expuestos en la tabla 1.

25

Tanto para la polimerización del polímero híbrido P 3 como también para todas las diluciones realizadas durante la preparación de P3 se usó acetato de etilo.

Tabla 1: polímeros híbridos P 2 a P 4

	AS	BA	EHA	IBOA	ISTA	L-1253
P 2	3,0 %	26,9 %	60,1 %	-	-	10,0 %
P 3	5,0 %	25,5 %	54,5 %	-	-	15,0 %
P 4	5,0 %	25,5 %	54,5 %	-	5,0 %	10,0 %

5 En la tabla 2 están representadas en cada caso las distribuciones de masa molar medidas por medio de CPG y las temperaturas de transición vítrea estáticas medidas por medio de DSC de los polímeros híbridos P 1 a P 4.

Tabla 2: datos de polímero de polímeros híbridos P 1 a P 4

	Mn [g/mol] <sup>a)</sup>	Mw [g/mol] <sup>a)</sup>	PD [-] <sup>a)</sup>	Tg1 est. [°C] <sup>b)</sup>	Tg2 est. [°C] <sup>b)</sup>
P 1	64.800	1.570.000	24,23	-67,7	-39,6
P 2	64.900	1.550.000	23,88	-67,7	-50,5
P 3	68.500	1.620.000	23,65	-67,7	-49,4
P 4	58.100	1.620.000	27,88	-53,4	-49,9
<sup>a)</sup> medido según el procedimiento de medición A2.					
<sup>b)</sup> medido según el procedimiento de medición A4.					

10 II Preparación de composiciones de polímero (P) de múltiples fases - PSA 1 a PSA 4 así como composiciones de comparación VPSA 5 a VPSA 7

15 A continuación se describe la preparación de composiciones de polímero (P) de múltiples fases a modo de ejemplo. Todos los ejemplos PSA 1 a PSA 4 así como los ejemplos de comparación VPSA 5 a VPSA 7 se prepararon en solución, se aplicaron por revestimiento sobre una láminas de PET de 36 µm de espesor (Kemafoil HPH 100, empresa Covema) o bien sobre una lámina separadora siliconada para la laminación sobre una capa de un soporte de espuma a base de acrilato y a continuación se secó. La carga de masa ascendía en cada caso a 50 g/m<sup>2</sup>.

20 Las composiciones de polímero de múltiples fases PSA 1 a PSA 4 así como el ejemplo de comparación VPSA 5 que se basa en un polímero híbrido de acrilato-hidrocarburo se prepararon en solución a partir de los polímeros híbridos P 1 a P 4. Para ello se diluyó hasta obtener un contenido en sólidos del 30 % con bencina, se añadieron el 0,3 % en peso del agente reticulador acetilacetato de aluminio y la resina o las resinas de acuerdo con la tabla 3 a la solución, se aplicó por revestimiento y se secó a continuación. Para el revestimiento y el secado se usó un aparato, en el que se encontraba un canal de secado con distintas zonas de temperatura detrás de una rasqueta tipo coma (velocidad de revestimiento 2,5 m/min, canal de secado 15 m, temperaturas zona 1: 40 °C, zona 2: 70 °C, zona 3: 95 °C, zona 4: 105 °C).

30 Las proporciones de resina así como las temperaturas de transición vítrea de la fase de acrilato y de la fase de hidrocarburo de las composiciones de polímero (P) de múltiples fases están expuestas en la tabla 3, los datos técnicos de adhesivo de los ejemplos PSA 1 a PSA 4 así como de los ejemplos de comparación VPSA 5 a VPSA 7 están expuestos en la tabla 4.

Tabla 3: ejemplos de masa adhesiva sensible a la presión híbrida PSA 1 a PSA 4 así como ejemplo de comparación VPSA5

	Polímero	Piccotac 1095-N [%]	Wingtack 10 [%]	LIR-290 [%]	Proporción de hidrocarburo total [%]	Proporción de hidrocarburo con respecto a macrómero [%]	Proporción de resina sólida de HC con respecto a la resina total [%]	Tg est. de fase de HC [°C] <sup>b)</sup>	Tg est. de fase de Ac [°C] <sup>b)</sup>	Tg [K]
<b>PSA 1</b>	P1	30,0	16,0	10,0	56,0	92,7	65,2	1	-39,6	40,6
<b>PSA 2</b>	P2	27,9	23,2	-	51,1	91,4	54,6	6,3	-50,5	56,8
<b>PSA 3</b>	P3	30,3	23,0	-	53,3	86,9	56,8	6,4	-49,4	55,8
<b>PSA 4</b>	P4	30,3	23,0	-	53,3	86,9	56,8	6,4	-49,9	56,3
<b>VPSA 5</b>	P1	16,3	30,0	-	46,3	88,4	35,2	-6,0	-39,9	33,9

<sup>b)</sup> medida según el procedimiento de medición A4.

Ejemplo de comparación de masa adhesiva sensible a la presión de caucho de síntesis reticulada (VPSA 6):

Para el ejemplo de comparación PSA 5 se disolvieron 33,0 kg de Kraton D 1101, 17 kg de Kraton D 1118, 48,0 kg de la resina de hidrocarburo Escorez 2203 así como 2,0 kg del aceite Shellflex 371 en 100 kg de tolueno. La masa se reticuló tras la extensión (espesor de capa: 50 g/m<sup>2</sup>) y el secado aún adicionalmente por medio de curado por haz de electrones (ESH). Para ello se usó para el curado por haz de electrones un dispositivo de la empresa ELECTRON CROSSLINKING AB (Halmstad, Suecia) y una tensión de aceleración de 220 keV así como una dosis de 35 kGy con una velocidad de banda de 3 m/min.

10 Ejemplo de comparación de adhesivo sensible a la presión de poliacrilato (VPSA 7):

Un reactor de vidrio de 100 l convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 2,0 kg de ácido acrílico, 25,0 kg de acrilato de butilo, 13,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 26,7 kg de acetona/bencina 60/95 (1:1). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 30 g de AIBN. A continuación se calentó el baño de calentamiento externo hasta 75 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras un tiempo de reacción de 1 h se añadieron de nuevo 30 g de AIBN. Tras 4 y 8 h se diluyó con en cada caso 10,0 kg de mezcla de acetona/bencina 60/95 (1:1). Para la reducción de los iniciadores residuales se añadieron tras 8 y tras 10 h en cada caso 90 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo). La reacción se interrumpió 24 h tras el tiempo de reacción mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El poliacrilato resultante tenía un valor K de 49,3, un peso molecular promedio de  $M_w = 1.058.800$  g/mol, una polidispersidad de D ( $M_w/M_n$ ) = 15,1 y una temperatura de transición vítrea estática de  $T_g = -15,3$  °C. A continuación se mezcló el poliacrilato con un 0,2 % en peso de Uvacure 1500, se diluyó hasta obtener un contenido en sólidos del 30 % con acetona y entonces a partir de la solución se aplicó por revestimiento sobre una lámina separadora siliconada (50 μm de poliéster) o bien sobre una lámina de PET corroída de 23 μm de espesor. (velocidad de revestimiento 2,5 m/min, canal de secado 15 m, temperaturas zona 1: 40 °C, zona 2: 70 °C, zona 3: 95 °C, zona 4: 105 °C) La carga de masa ascendió a 50 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 4: datos técnicos de adhesivo de las composiciones de polímero (P) de múltiples fases - PSA 1 a PSA 4 así como ejemplos de comparación VPSA 5 a VPSA 7

Ejm.	KK directamente sobre acero [N/cm]	KK directamente sobre FF-79 [N/cm]	KK directamente sobre PE	SSZ a TA [min]
PSA 1	9,65	6,2	6,12	> 10.000
PSA 2	12,79	10,52	5,89	> 10.000
PSA 3	15,74	15,39	7,56	7.200 (K)
PSA 4	15,36	14,99	7,87	7108 (K)
VPSA 5	8,63	6,7	4,42	3.682 (A)
VPSA 6	3,8	1,2	0,5	> 10.000
VPSA 7	4,4	1,3	1,0	> 10.000

30 Las mediciones de fuerza adhesiva (KK) directamente se realizaron de acuerdo con el procedimiento de medición H1, las mediciones de los tiempos de permanencia por cizallamiento (SSZ) a temperatura ambiente se realizaron de acuerdo con el procedimiento de medición H3. A: ruptura de adhesión, K: ruptura de cohesión.

35 III Preparación de poliacrilatos a modo de ejemplo para la capa del soporte de espuma (S) a base de acrilato - VT 1 y VT 2

A continuación se describe la preparación de los polímeros de partida. Los polímeros sometidos a estudio se preparan de manera convencional por medio de una polimerización por radicales libre en solución.

40 Poliacrilato VT 1

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 54,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 20,0 kg de acrilato de metilo, 5,6 kg de ácido acrílico y 53,3 kg de acetona/isopropanol (94:6). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 40 g de 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo). A continuación se calentó el baño de calentamiento exterior hasta 75 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras 1 h se añadieron de nuevo 40 g de 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo) y tras 4 h se diluyó con 10 kg de mezcla de acetona/isopropanol (94:6).

50 Tras 5 así como tras 7 h se inició posteriormente en cada caso con 120 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo). Tras un tiempo de reacción de 22 h se enfrió hasta temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 58,8, un contenido en sólidos del 55,9 %, un peso molecular promedio de  $M_w = 746.000$  g/mol, polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) = 8,9 y una temperatura de transición vítrea estática de  $T_g = -11,0$  °C.

Poliacrilato VT 2

Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se llenó con 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico y 66 kg de acetona/isopropanol (96:4). Tras hacer pasar durante 45 minutos gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo). A continuación se calentó el baño de calentamiento exterior hasta 75 °C y la reacción se realizó de manera constante a esta temperatura externa. Tras 1 h se añadieron de nuevo 50 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y tras 4 h se diluyó con 20 kg de mezcla de acetona/isopropanol (96:4).

Tras 5 así como tras 7 h se inició posteriormente en cada caso con 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo) y se diluyó con 23 kg de mezcla de acetona/isopropanol (96:4). Tras un tiempo de reacción de 22 h se interrumpió la polimerización mediante enfriamiento hasta temperatura ambiente. El poliacrilato tiene un valor K de 75,1, un contenido en sólidos del 50,2 %, un peso molecular promedio de  $M_w = 1.480.000$  g/mol, polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) = 16,1 y una temperatura de transición vítrea estática de  $T_g = -38,5$  °C.

IV Preparación de mezclas de microbalones

Los microbalones se añaden en un recipiente, en el que se dispuso Reofos® RDP como componente líquido (agentes dispersante) de acuerdo con la indicación en los ejemplos individuales. A continuación se agitó en un dispositivo agitador planetario de la empresa PC-LABORSYSTEM con una presión de 5 mbar y un número de revoluciones de 600 rpm durante 30 min.

Procedimiento 1: concentración / preparación de la masa fundida de poliacrilato

Los copolímeros de acrilato (polímeros base VT 1 y VT 2) se liberan en gran parte del disolvente (contenido en disolvente residual  $\leq 0,3$  % en peso; tal como se indica en los ejemplos individuales) por medio de prensa extrusora de un solo husillo (prensa extrusora de alimentación 1, TROESTER GmbH & Co KG, Alemania). A modo de ejemplo están representados en este caso los parámetros de la concentración del poliacrilato VT 1. El número de revoluciones del husillo ascendía a 150 r/min, la corriente del motor 15 A, se realizó un caudal de 60,0 kg de líquido/h. Para la concentración se aplicó un vacío en tres domos distintos. Los vacíos parciales ascendían en cada caso a entre 20 mbar y 300 mbar. La temperatura de salida de la masa fundida altamente concentrada se encuentra a aprox. 115 °C. El contenido en sólidos ascendía tras esta etapa de concentración al 99,8 %.

Procedimiento 2: preparación de masa espumada

La espumación tiene lugar en una instalación de ensayo, que corresponde a la representación en la figura 2.

El correspondiente poliacrilato (VT 1 y VT 2) se funde de acuerdo con el procedimiento 1 en una prensa extrusora de alimentación 1 y con ésta se transporta como masa fundida polimérica a través de un tubo flexible 11 que puede calentarse hacia una prensa extrusora laminadora planetaria 2 (PWE) de la empresa ENTEX (Bochum) (se usó en particular una PWE con cuatro módulos T1, T2, T3, T4 que pueden calentarse independientemente entre sí). A través de la abertura dosificadora 22 exista la posibilidad de alimentar adicionalmente aditivos o cargas, tal como por ejemplo pastas de color. En el punto 23 se añade el agente reticulador. Todos los componentes se mezclan para dar una masa fundida polimérica homogénea.

Por medio de una bomba de masa fundida 24a y un tubo flexible 24b que puede calentarse se transfiere la masa fundida polimérica a una prensa extrusora de doble husillo 3 (empresa BERSTORFF) (posición de entrada 33). En la posición 34 se añade el componente de agente acelerador. A continuación se libera la mezcla total en un domo a vacío V con una presión de 175 mbar de todas las inclusiones de gas (véase anteriormente el criterio para la separación de gas). A continuación de la zona de vacío se encuentra en el husillo un blíster B, que permite una creación de presión en el segmento S que sigue a esto. Mediante control adecuado del número de revoluciones de la prensa extrusora y de la bomba de masa fundida 37a se crea en el segmento S entre el blíster B y la bomba de masa fundida 37a una presión superior a 8 bar, en el sitio de dosificación 35 se añade la mezcla de microbalones (microbalones incrustados en el coadyuvantes de dispersión de acuerdo con las indicaciones en la series de ensayo) y se incorpora en la mezcla previa de manera homogénea por medio de un elemento de mezclado. La mezcla fundida producida se transfiere a una boquilla 5.

Tras abandonar la boquilla 5, o sea tras la caída de la presión, se expanden los microbalones incorporados, realizándose mediante la caída de la presión un enfriamiento de la masa polimérica con bajo cizallamiento, en particular libre de cizallamiento. Se produce una espuma a base de acrilato, que para la formación de una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato se aplica por revestimiento a continuación entre dos materiales separadores, en particular entre un material separador que puede usarse de nuevo tras la separación (revestimiento de procedimiento) y se moldea en forma de banda por medio de una calandria laminadora 4.

Tabla 5: soportes de espuma a base de acrilato viscoelásticos VT 1 y VT 2

Ejemplo				VT 1	VT 2
Componentes	poliacrilato			97,8	97,1
	Expancel 051 DU 40			1,5	2,0
	Polypox R16		[% en peso]	0,139	0,222
	Jeffcat Z130			0,144	0,154
	Reofos RDP			0,41	0,48
Estructura	espesor		[ $\mu\text{m}$ ]	1092	1124
	densidad (l.2)		[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	749	670
Rendimiento	SSZ [min]	TA 20 N	[min]	1874	5232
		70 °C 10 N		1282	2954
		directamente		24,5 A	21,0 A
	fuerza adhesiva sobre acero [N/cm]	3 d	[N/cm]	33,4 A	64,3 K
		14 d		35,1 A	65,2 K
Densidad: procedimiento de medición A5a, fuerza adhesiva: procedimiento de medición H2, SSZ (tiempo de permanencia por cizallamiento): procedimiento de medición H4					

V Productos de múltiples capas MT 1 a MT 8; ejemplos de comparación VMT 9 a VMT 11

5 En todos los ejemplos se aplicó por revestimiento sobre los dos lados del soporte de espuma a base de acrilato la misma masa adhesiva sensible a la presión. La carga de masa de la respectiva composición de polímero de múltiples fases sobre el soporte viscoelástico asciende en todos los casos a  $50 \text{ g}/\text{m}^2$ .

10 Para mejorar el anclaje de la masa adhesiva sensible a la presión sobre la capa de soporte viscoelástica, moldeada se tratan tanto la masa adhesiva sensible a la presión como también el soporte viscoelástico antes de la etapa de laminado por medio de corona (dispositivo de corona de la empresa VITAPHONE, Dinamarca,  $100 \text{ W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ ). Este tratamiento conduce tras la preparación del material compuesto de tres capas a una unión química mejorada a la capa de soporte viscoelástica. La velocidad de la banda en el recorrido del dispositivo de laminado asciende a  $30 \text{ m}/\text{min}$ . Antes del laminado se extiende eventualmente un soporte anti-adhesivo, en particular un revestimiento de procedimiento y se enrolla el producto de tres capas acabado con un segundo soporte anti-adhesivo que queda.

15 A continuación se presentan ejemplos concretos de los productos de múltiples capas (MT) de acuerdo con la invención así como productos de comparación (VMT) no de acuerdo con la invención, sin que mediante la elección de las formulaciones, configuraciones, parámetros de procedimiento y/o diseños de producto indicados deba  
20 limitarse la invención de manera innecesaria.

**Tabla 6:** ejemplos MT 1 a MT 8 así como de los ejemplos de comparación VMT 9 a VMT 11

Ejrn.	Masa adhesiva sensible a la presión	Soporte viscoel.	KK sobre acero [N/cm]	KK sobre PE [N/cm]	KK sobre laca FF-79 [N/cm]	SSZ 10 N, TA [min]	SSZ 10 N, 70 °C [min]	Resistencia al cizallamiento dinámica [N/cm <sup>2</sup> ]
MT 1	PSA 1	VT 1	50 f.s.	48	50 f.s.	>10.000	>10.000	60
MT 2	PSA 1	VT 2	50 f.s.	49	50 f.s.	>10.000	1.200	63
MT 3	PSA 2	VT 1	50 f.s.	47	42	>10.000	>10.000	44
MT 4	PSA 2	VT 2	50 f.s.	48	50 f.s.	>10.000	5.200	54
MT 5	PSA 3	VT 1	50 f.s.	48	50 f.s.	>10.000	>10.000	65
MT 6	PSA 3	VT 2	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	>10.000	>10.000	68
MT 7	PSA 4	VT 1	50 f.s.	42	42	>10.000	>10.000	60
MT 8	PSA 4	VT 2	50 f.s.	46	45	>10.000	2.200	44
VMT9	VPSA 5	VT 2	50 f.s.	34	44	>10.000	5.500	52
VMT10	VPSA 6	VT 2	41	23	41	7.500 (A)	380 (A)	65
VMT11	VPSA 7	VT 2	25	10	23	>10.000	2.200	41

Fuerza adhesiva: procedimiento de medición H2, SSZ (tiempo de permanencia por cizallamiento); procedimiento de medición H4, resistencia al cizallamiento dinámica; procedimiento de medición H5, A: ruptura de adhesión f.s.: *foam split* (escisión cohesiva del soporte viscoelástico)

VI Comportamiento de montaje de los productos de tres capas MT 6 así como de los ejemplos de comparación VMT 9 a VMT 11

Tabla 7: comportamiento de montaje

Ejm.	KK sobre PE directamente [N/cm]	KK sobre PE 20 min [N/cm]	KK sobre PE 1 d [N/cm]	KK sobre PE 3 d [N/cm]	KK sobre FF-79 directamente [N/cm]	KK sobre FF-79 20 min [N/cm]	KK sobre FF-79 1 d [N/cm]	KK sobre FF-79 3 d [N/cm]
MT 6	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.
VMT 9	34	38	39	39	44	49	50 f.s.	50 f.s.
VMT 10	23	30	30	30	41	50 f.s.	50 f.s.	50 f.s.
VMT 11	10	18	26	35	23	35	42	79

5 Fuerza adhesiva: procedimiento de medición H2, f.s.: *foam split* (escisión cohesiva del soporte viscoelástico)

VII Estabilidad de los productos de tres capas MT 6 así como de los ejemplos de comparación VMT 9 a VMT 11 frente a bencina 60/95

10 Tabla 8: estabilidad frente a bencina

Ejm.	KK sobre acero sin almacenamiento en bencina [N/cm]	KK sobre acero tras almacenamiento en bencina [N/cm]	Reducción de la fuerza adhesiva [%]	Estabilidad frente a bencina
MT 6	50 f.s.	44	12,0	muy buena
VMT9	50 f.s.	38	24,0	buena
VMT10	41	2	95,1	mala
VMT11	25	22	12,0	muy buena

Procedimiento de medición H5, f.s.: *foam split* (escisión cohesiva del soporte viscoelástico)

Formas de realización preferentes de la invención

15 A continuación se resumen formas de realización especialmente preferentes de la invención en forma de formas de realización FR 1 a FR 31:

FR 1. Producto de múltiples capas, que comprende

- 20 - al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato; y
- una composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre esta capa;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- 25 o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw;
- 30 o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A) que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw1) es de 35 a 60 Kelvin, preferentemente de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente de 45 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

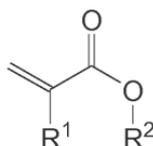
FR 2. Producto de múltiples capas según FR 1, en el que el soporte de espuma (S) a base de acrilato es un soporte de espuma viscoelástico.

FR 3. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 2 anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliácrlato que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libre o controlada de uno o varios acrilatos y acrilatos de alquilo.

FR 4. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 3 anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliacrilato reticulado, preferentemente un poliacrilato térmicamente reticulado.

5 FR 5. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 4 anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliacrilato que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros, que están constituidos por monómeros de los siguientes grupos (a1) a (a3):

10 (a1) del 70 % al 100 % en peso, con respecto a todos los monómeros que participan en la polimerización, de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y/o un ácido libre de acuerdo con la fórmula estructural (I):



15 en la que R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y R<sup>2</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>;

(a2) del 0 % al 30 % en peso, con respecto a todos los monómeros que participan en la polimerización, de monómeros olefinicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan al menos un grupo funcional; y

20 (a3) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, preferentemente en una proporción del 0 % al 5 % en peso, con respecto a todos los monómeros que participan en la polimerización, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan al menos un grupo funcional, que conduce por medio de un reactivo de acoplamiento a una reticulación covalente.

FR 6. Producto de múltiples capas según FR 5, en el que los monómeros del grupo (a1) se seleccionan de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados tales como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de los mismos;

35 y/o en el que los monómeros del grupo (a2) se seleccionan de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de terc-butilfenilo, metacrilato de terc-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de tetrahydrofurfurilo, así como mezclas de los mismos;

40 y/o en el que los monómeros del grupo (a3) se seleccionan de acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, alcohol alílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, *N*-terc-butilacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido β-acriloiloxipropiónico, ácido tricloroacrilico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilato, y ácido 4-vinilbenzoico, así como mezclas de los mismos.

FR 7. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 6 anteriores, en el que el producto de múltiples capas es una banda adhesiva.

FR 8. Producto de múltiples capas según una de las FR 5 a FR 7, en el que los monómeros de los grupos (a1) a (a3) se seleccionan de manera que la temperatura de transición vítrea estática, T<sub>g</sub>(A), medida según el procedimiento DSC, del acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) asciende a 15 °C o inferior.

FR 9. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 8 anteriores, en el que la capa del soporte de espuma (S) contiene adicionalmente al acrilato que forma esta capa al menos una resina adherente.

FR 10. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 9 anteriores, en el que la capa del soporte de espuma (S) se ha espumado mediante uso de microbalones.

60

FR 11. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 10 anteriores, en el que la capa del soporte de espuma (S) presenta un espesor de capa de 0,3 a 5 mm.

5 FR 12. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 11 anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea estática de la fase de hidrocarburo discontinua Kw1 dentro de la composición de polímero (P), Tg(Kw1), se encuentra en un intervalo de -5 a +15 °C, preferentemente de 0 a +10 °C.

10 FR 13. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 12 anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea estática de la fase de acrilato continua dentro de la composición de polímero (P), Tg(Ac), se encuentra por debajo de -10 °C, preferentemente en un intervalo de -60 a -20 °C, más preferentemente en un intervalo de -50 a -30 °C.

15 FR 14. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 13 anteriores, en el que el macrómero presenta un peso molecular promediado en número Mn, medido según el procedimiento de CPG, de 1.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 30.000.

20 FR 15. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 14 anteriores, en el que la proporción del copolímero tipo peine (A) constituye del 30-64 por ciento en peso, preferentemente del 45-60 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A) y del al menos un componente de hidrocarburo (B) dentro de la composición de polímero (P).

25 FR 16. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 15 anteriores, en el que las unidades de macrómero dentro del copolímero tipo peine (A) constituyen del 5-25 por ciento en peso, preferentemente del 10-15 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A).

30 FR 17. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 16 anteriores, en el que el al menos un monómero de (met)acrilato, que puede usarse para la preparación del copolímero tipo peine (A), comprende al menos un monómero que se selecciona del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, preferentemente del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.

35 FR 18. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 17 anteriores, en el que la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato, que puede usarse para la preparación del copolímero tipo peine (A), se realiza en presencia al menos de otro monómero que puede copolimerizarse, en el que este al menos otro monómero que puede copolimerizarse se selecciona del grupo que está constituido por ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirolidona y N-vinilcaprolactama.

40 FR 19. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 18 anteriores, en el que el copolímero tipo peine (A) puede obtenerse mediante polimerización de una mezcla de comonómeros que comprende ácido acrílico, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo en presencia del al menos un macrómero.

45 FR 20. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 19 anteriores, en el que la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato, que puede usarse para la preparación del copolímero tipo peine (A), se realiza en presencia al menos de otro macrómero no poliolefínico, en el que el otro macrómero no poliolefínico preferentemente se selecciona del grupo de los polimetacrilatos, de los poliestirenos, de los polidimetilsiloxanos, de los poli(óxidos de etileno) y de los poli(óxidos de propileno).

50 FR 21. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 20 anteriores, en el que la resina blanda y la resina sólida del componente de hidrocarburo (B) de la composición de polímero (P) presentan un peso molecular promediado en número Mn de 1.000 g/mol o inferior, medido según el procedimiento de CPG.

55 FR 22. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 21 anteriores, en el que el componente de hidrocarburo (B) de la composición de polímero (P) está constituido por una resina blanda y una resina sólida.

60 FR 23. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 22 anteriores, en el que la composición de polímero (P) contiene adicionalmente otro compuesto de hidrocarburo (C), cuyo peso molecular promediado en número Mn, medido según el procedimiento de CPG asciende a más de 1.000 g/mol, y en el que la composición de polímero presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea estática Tg(C) que se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea de la fase de acrilato continua, Tg(Ac), y de la fase de hidrocarburo discontinua, Tg(Kw1).

65

FR 24. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 23 anteriores, en el que la composición de polímero (P) contiene adicionalmente al menos un aditivo, seleccionado del grupo que está constituido por plastificantes, aceites y resinas solubles en la fase de acrilato del copolímero tipo peine, preferentemente ésteres de colofonio y/o resinas terpenofenólicas.

5  
FR 25. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 24 anteriores, en el que la cantidad total del componente de hidrocarburo (B) y, en el caso de que esté presente, del compuesto de hidrocarburo (C) de la composición de polímero (P) asciende al 80 por ciento en peso o más, con respecto a la proporción total de la fase de hidrocarburo discontinua dentro de la composición de polímero (P).

10  
FR 26. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 25 anteriores, en el que la composición de polímero (P) es una masa adhesiva sensible a la presión.

15  
FR 27. Producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 26 anteriores, en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre la capa del soporte de espuma (S) está aplicada en forma de una capa con un peso por unidad de superficie de 40 a 100 g/m<sup>2</sup>.

20  
FR 28. Procedimiento para la preparación de un producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 27 anteriores, que comprende las etapas:

- (i) facilitar una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato con un lado superior y un lado inferior; y
- (ii) aplicar una composición de polímero (P) de múltiples fases sobre el lado superior y/o el lado inferior del soporte de espuma (S),

25  
en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw,
- o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A), que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida,

35  
y en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw1) es de 35 a 60 Kelvin, preferentemente de 40 a 60 Kelvin, aún más preferentemente de 45 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

40  
FR 29. Procedimiento según FR 28, en el que la etapa (i) incluye las siguientes etapas de procedimiento:

- (a) facilitar uno o varios acrilatos y acrilatos de alquilo, que pueden polimerizarse por medio de polimerización por radicales libre o controlada;
- (b) polimerizar los acrilatos y acrilatos de alquilo facilitados en la etapa de procedimiento (a) con formación de un poliácrlato;
- (c) transformar el poliácrlato obtenido en una espuma de poliácrlato; y
- (d) moldear la espuma de poliácrlato para obtener una capa de un soporte de espuma (S).

50  
FR 30. Banda adhesiva, que comprende un producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 27.

FR 31. Uso del producto de múltiples capas según una de las FR 1 a FR 27 para la adhesión de objetos.

## REIVINDICACIONES

1. Producto de múltiples capas, que comprende

- 5       - al menos una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato; y  
        - una composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre esta capa;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:

- 10       o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw;  
 15       o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A), que comprende al menos una resina blanda y al menos una resina sólida;

en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1, que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw 1) es de 35 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

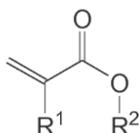
2. Producto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que el soporte de espuma (S) a base de acrilato es un soporte de espuma viscoelástico.

25       3. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliácrlato, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libre o controlada de uno o varios acrilatos y acrilatos de alquilo.

30       4. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliácrlato reticulado, preferentemente un poliácrlato térmicamente reticulado.

35       5. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el acrilato que forma la capa del soporte de espuma (S) es un poliácrlato, que puede obtenerse mediante polimerización de monómeros, que están constituidos por monómeros de los siguientes grupos (a1) a (a3):

(a1) del 70 % al 100 % en peso de éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y/o un ácido libre de acuerdo con la fórmula estructural (I):



- 40       en la que R<sup>1</sup> es H o CH<sub>3</sub>; y R<sup>2</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>;  
 (a2) del 0 % al 30 % en peso de monómeros olefinicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan al menos un grupo funcional; y  
 45       (a3) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrílatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, preferentemente en una proporción del 0 % al 5 % en peso, que pueden copolimerizarse con los monómeros del grupo (a1) y presentan al menos un grupo funcional, que conduce por medio de un reactivo de acoplamiento a una reticulación covalente.

50       6. Producto de múltiples capas según la reivindicación 5, en el que los monómeros del grupo (a1) se seleccionan de acrilato de metilo, metacrílato de metilo, acrilato de etilo, metacrílato de etilo, acrilato de propilo, metacrílato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrílato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrílato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrílato de estearilo, acrilato de behenilo y sus isómeros ramificados tal como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo, así como mezclas de los mismos;

55       y/o en el que los monómeros del grupo (a2) se seleccionan de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, metacrílato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrílato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrílato de fenilo, acrilato de *terc*-butilfenilo, metacrílato de *terc*-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrílato de fenoxietilo, metacrílato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrílato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrílato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo, así como mezclas de los mismos;

60       y/o en el que los monómeros del grupo (a3) se seleccionan de acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrílato de hidroxietilo, metacrílato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrílato de 4-hidroxibutilo,

- 5 alcohol alílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, *N-terc*-butilacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido  $\beta$ -acriloloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilo, y ácido 4-vinilbenzoico, así como mezclas de los mismos.
7. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto de múltiples capas es una banda adhesiva; y/o en el que la capa del soporte de espuma (S) se ha espumado mediante uso de microbalones.
- 10 8. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de transición vítrea estática de la fase de hidrocarburo discontinua dentro de la composición de polímero (P), Tg(Kw1), se encuentra en un intervalo de -5 a +15 °C, preferentemente de 0 a +10 °C; y/o en el que la temperatura de transición vítrea estática de la fase de acrilato continua dentro de la composición de polímero (P), Tg(Ac), se encuentra por debajo de -10 °C, preferentemente en un intervalo de -60 a -20 °C, más preferentemente en un intervalo de -50 a -30 °C.
- 15 9. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del copolímero tipo peine (A) constituye del 30-64 por ciento en peso, preferentemente del 45-60 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A) y del al menos un componente de hidrocarburo (B) dentro de la composición de polímero (P); y/o en el que las unidades de macrómero dentro del copolímero tipo peine (A) constituyen del 5-25 por ciento en peso, preferentemente del 10-15 por ciento en peso, con respecto al peso total del copolímero tipo peine (A).
- 20 10. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un monómero de (met)acrilato, que puede usarse para la preparación del copolímero tipo peine (A), comprende al menos un monómero que se selecciona del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo, acrilato de decilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, preferentemente del grupo que está constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de estearilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de amilo, acrilato de isooctilo y acrilato de decilo.
- 25 30 11. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la polimerización del al menos un monómero de (met)acrilato, que puede usarse para la preparación del copolímero tipo peine (A), se realiza en presencia al menos de otro monómero que puede copolimerizarse, en el que este al menos otro monómero que puede copolimerizarse se selecciona del grupo que está constituido por ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acetato de vinilo, butirato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, valerato de vinilo, versatato de vinilo, N-vinilpirolidona y N-vinilcaprolactama.
- 35 40 12. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina blanda y la resina sólida del componente de hidrocarburo (B) presentan en cada caso un peso molecular promediado en número Mn de 1.000 g/mol o inferior, medido según el procedimiento de CPG.
- 45 50 13. Producto de múltiples capas según la reivindicación 12, en el que la composición de polímero (P) contiene adicionalmente otro compuesto de hidrocarburo (C), cuyo peso molecular promediado en número Mn, medido según el procedimiento de CPG, asciende a más de 1.000 g/mol, y en el que la composición de polímero presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea estática Tg(C) que se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea de la fase de acrilato continua, Tg(Ac), y de la fase de hidrocarburo discontinua, Tg(Kw1).
- 55 14. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero (P) es una masa adhesiva sensible a la presión; y/o en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases aplicada sobre la capa del soporte de espuma (S) está aplicada en forma de una capa con un peso por unidad de superficie de 40 a 100 g/m<sup>2</sup>.
- 60 15. Procedimiento para la preparación de un producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas:
- (i) facilitar una capa de un soporte de espuma (S) a base de acrilato con un lado superior y un lado inferior; y
- (ii) aplicar una composición de polímero (P) de múltiples fases sobre el lado superior y/o el lado inferior del soporte de espuma (S),
- en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases comprende:
- 65 o un copolímero tipo peine (A), que puede obtenerse mediante polimerización al menos de un monómero de (met)acrilato en presencia al menos de un macrómero, seleccionado del grupo que está constituido por

macrómeros de etileno-butileno, etileno-propileno, etileno-butileno-propileno e isobutileno que pueden polimerizarse, y que forma una fase de acrilato continua y una fase de hidrocarburo discontinua Kw, o y al menos un componente de hidrocarburo (B) soluble en la fase de hidrocarburo Kw del copolímero tipo peine (A), que comprende una resina blanda y una resina sólida,

5 y en el que la composición de polímero (P) de múltiples fases presenta una fase de acrilato continua con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Ac), medida según el procedimiento DSC, y una fase de hidrocarburo discontinua Kw1 que contiene el componente de hidrocarburo (B), con una temperatura de transición vítrea estática Tg(Kw1), medida según el procedimiento DSC, y en el que Tg(Kw1) es de 35 a 60 Kelvin más alta que Tg(Ac).

10 16. Banda adhesiva, que comprende un producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 14.

17. Uso del producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 14 para la adhesión de objetos.



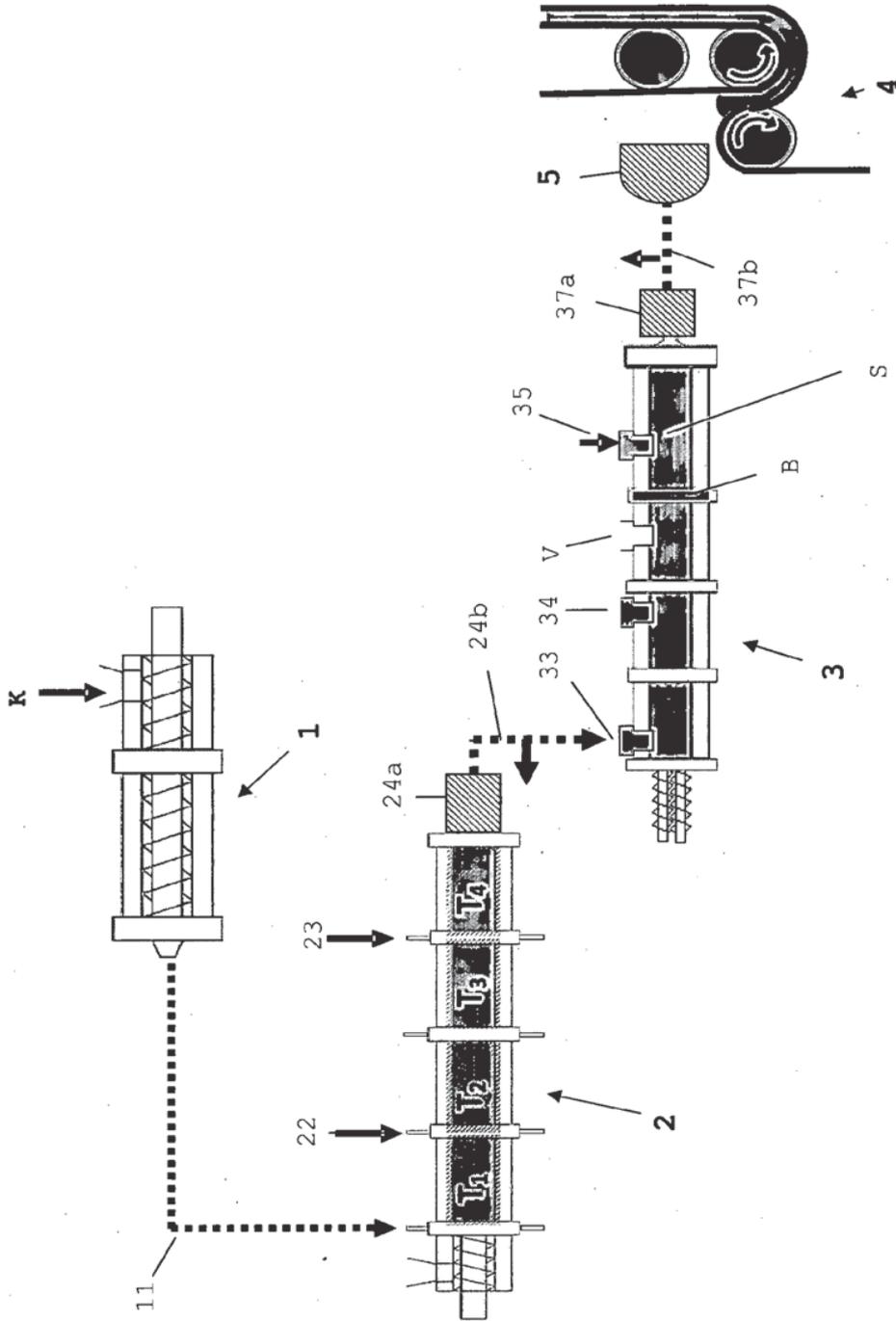


Fig. 2