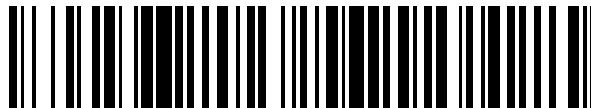


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 206**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/32** (2006.01)

**C08J 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2014 E 14161497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2796490**

54 Título: **Masa de polímero doblemente espumada**

30 Prioridad:

**24.04.2013 DE 102013207467**

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

**09.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURMEISTER, AXEL y  
CZERWONATIS, FRANZISKA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 675 206 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Masa de polímero doblemente espumada

5 La presente invención se encuentra en el campo técnico de las espumas de polímero, en particular de las espumas de polímero fabricadas con el uso de microcuerpos huecos, tal como se usan éstos por ejemplo para fines de montaje, en particular para la adhesión. En particular se refiere la invención a una espuma de polímero que comprende cavidades envueltas de manera distinta.

10 Los sistemas de polímero espumados se conocen desde hace mucho tiempo y se han descrito en el estado de la técnica. Básicamente pueden prepararse espumas de polímero de dos modos: por un lado mediante la acción de un gas expansor, ya se añada éste como tal o resulte de una reacción química, por otro lado mediante la incorporación de esferas huecas en la matriz del material. Las espumas que se prepararon de este último modo se designan como espumas sintácticas.

15 Las masas espumadas con microesferas huecas se caracterizan por una estructura celular definida con una distribución de tamaño uniforme de las células de espuma. Con microesferas huecas se obtienen espumas de célula cerrada sin cavidades, que se caracterizan en comparación con variantes de célula abierta entre otras cosas por una mejor acción de obturación contra el polvo y medios líquidos. Además, los materiales química o físicamente espumados son más propensos a un desmoronamiento irreversible bajo presión y temperatura y muestran con frecuencia una resistencia a la cohesión más baja.

20 Pueden conseguirse propiedades especialmente ventajosas cuando como microesferas huecas para la espumación se usan microesferas huecas que pueden expandirse (también designadas como "microbalones"). Mediante su cubierta de polímero termoplástico, flexible tienen las espumas de este tipo una capacidad de adaptación más alta que aquéllas que están rellenas con microesferas huecas no poliméricas, que no pueden expandirse (por ejemplo esferas huecas de vidrio).

25 Éstas son más adecuadas para la compensación de toleración de acabado, tal como son la norma por ejemplo en piezas moldeadas por inyección, y pueden compensar mejor también tensiones térmicas debido a su carácter de espuma.

30 Además, mediante la elección de la resina termoplástica de la envoltura polimérica pueden verse influenciadas adicionalmente las propiedades mecánicas de la espuma. Así es posible por ejemplo fabricar espumas con resistencia a la cohesión más alta que con la matriz de polímero únicamente. Así pueden combinarse propiedades de espuma típicas como la capacidad de adaptación a bases rugosas con una alta resistencia a la cohesión, lo que puede ser ventajoso por ejemplo en caso de un uso de la espuma como masa adhesiva sensible a la presión.

35 La solicitud de patente alemana 21 05 877 describe una tira adhesiva, que está revestida en al menos un lado de su soporte con un adhesivo sensible a la presión, que contiene una pluralidad de células cerradas, en forma de esfera, microscópicas. El volumen de vacío de la capa de adhesivo asciende a del 25 % al 85 %, y las paredes celulares están formadas por el adhesivo.

40 El documento EP 0 257 984 A1 divulga bandas adhesivas que presentan al menos en un lado un revestimiento adhesivo espumado. En este revestimiento adhesivo están contenidas esferas de polímero, que contienen un líquido de hidrocarburos y se expanden a temperaturas elevadas. Los polímeros de estructura de las masas autoadhesivas pueden estar compuestos de cauchos o poliácrlatos. Las microesferas huecas se añaden o bien antes o tras la polimerización. Las masas autoadhesivas que contienen microbalones se procesan en disolventes y se conforman para dar bandas adhesivas. La etapa de la espumación se realiza a este respecto de manera consecuente tras el revestimiento. Así se obtienen superficies microrrugosas. Además resultan propiedades tal como en particular una capacidad de desprendimiento posterior sin destrozo y capacidad de reposicionamiento. El efecto de la mejor capacidad de reposicionamiento mediante superficies microrrugosas de masas autoadhesivas espumadas con microbalones se describe también en otros documentos como DE 35 37 433 A1 o WO 95/31225 A1. Una superficie microrrugosa puede usarse de acuerdo con los documentos EP 0 693 097 A1 y WO 98/18878 A1 también para la obtención de adhesivos libres de burbujas.

45 Enfrente de las propiedades ventajosas de las superficies microrrugosas está sin embargo siempre una clara reducción de la fuerza de adhesión o bien de la resistencia al descascarillamiento. Por tanto se propone en el documento DE 197 30 854 A1 una capa de soporte espumada con microbalones, que propone el uso de masas autoadhesivas sensibles a la presión no espumadas por encima o por debajo de un núcleo espumado.

50 El acabado de la mezcla de soporte tiene lugar preferentemente en una mezcladora interna típica para la preparación de mezclas de elastómeros. A la mezcla se añaden en un segundo paso de trabajo frío posibles reticuladores, agentes aceleradores y los microbalones deseados. Este segundo paso de trabajo tiene lugar preferentemente a temperaturas inferiores a 70 °C en una amasadora, mezcladora interna, molino mezclador o prensa extrusora de doble husillo. La mezcla se extruye y/o se calandra a continuación mecánicamente hasta

obtener el espesor deseado. A continuación se dota el soporte en ambos lados de una masa autoadhesiva sensible a la presión.

5 Para evitar daños de los microbalones mediante las fuerzas que actúan durante la introducción de los balones, se realiza la espumación preferentemente tras la conformación en forma de banda en un canal térmico. Según esto se producen fácilmente desviaciones más fuertes del espesor de soporte promedio del espesor deseado, en particular debido a condiciones de procedimiento no continuamente constantes antes y/o durante la espumación. Una corrección dirigida del espesor ya no es posible. También deben aceptarse considerables desviaciones estadísticas en el espesor, dado que se hacen perceptibles desviaciones locales en la concentración de microbalones y también  
10 otras partes constituyentes del soporte directamente en oscilaciones de espesor.

Un modo similar lo describe el documento WO 95/32851 A1. En este caso se propone prever entre el soporte espumado y la masa autoadhesiva capas termoplásticas adicionales.

15 Si bien los dos modos cumplen el requerimiento de una alta resistencia al descascarillamiento, sin embargo conducen en total a productos mecánicamente muy vulnerables, ya que las capas individuales tienden con carga a roturas de anclaje. Además se limita claramente la capacidad de adaptación deseada de tales productos a distintas calidades de superficie, ya que la proporción espumada de la estructura se reduce inevitablemente.

20 El documento EP 1 102 809 A1 propone un procedimiento, en el que los microbalones se expanden al menos parcialmente ya antes de la salida de una boquilla de revestimiento y eventualmente se llevan a la expansión completa mediante una etapa conectada posteriormente. Este procedimiento conduce a productos con rugosidad de superficie claramente más baja y a una caída más baja asociada a ello de la resistencia al descascarillamiento.

25 En el documento JP 2006 022189 se describe una composición viscoelástica, que presenta una estructura de vesícula y microcuerpos huecos en forma de esfera, así como una banda adhesiva sensible a la presión o una lámina adhesiva sensible a la presión, para la que se usa la composición viscoelástica. Las vesículas de aire se introducen mediante mezclado en una composición de polímero con consistencia de sirope. Las vesículas fluyen conjuntamente debido a la baja viscosidad y forman vesículas de aire más grandes, cuyo tamaño y distribución no  
30 puede controlarse.

Existe una constante necesidad de espumas fabricadas con ayuda de microcuerpos huecos, que presenten las propiedades ventajosas que resultan de esta tecnología y con las que se eviten o al menos se reduzcan las propiedades desventajosas.

35 Por consiguiente, el objetivo de la invención es poner a disposición una espuma de polímero estable, generada con ayuda de microcuerpos huecos con una distribución de tamaño a ser posible uniforme de las células de espuma, que se caracterice en particular por alta fuerza de adhesión y un buen comportamiento de dureza de recalcado.

40 La solución del objetivo se basa en la idea de introducir una determinada proporción de cavidades envueltas por la matriz de espuma en la espuma. Un primer objeto de la invención es por tanto una espuma de polímero, que comprende cavidades formadas por microbalones así como del 6 % al 16 % en volumen, con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de cavidades que están envueltas por la matriz de espuma de polímero, y que está caracterizada por que la espuma de polímero es una masa adhesiva sensible a la presión y los microbalones son  
45 microesferas huecas que pueden expandirse en su estado básico, rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado y que presentan una envoltura de polímero termoplástico. Una espuma de este tipo presenta, en comparación con una espuma cuyas cavidades se forman exclusivamente por microcuerpos huecos, una elevada fuerza de adhesión, que se manifiesta en correspondientes ensayos en patrones de fractura cohesivos. Además puede comprimirse más fácilmente una espuma de acuerdo con la invención y muestra una capacidad de reposicionamiento mejorada.  
50

Por una "espuma de polímero" se entiende un material con células abiertas y/o cerradas distribuidas por toda su masa, que presenta una densidad aparente que es más baja que la de la sustancia de soporte. En el caso de la sustancia de soporte, a continuación designada también como matriz de espuma de polímero, matriz de espuma,  
55 matriz o material de matriz, se trata de acuerdo con la invención de uno o varios polímeros que pueden mezclarse con aditivos.

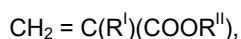
Preferentemente contiene la espuma de polímero de acuerdo con la invención en al menos el 25 % en peso, con respecto al peso total de la espuma de polímero, uno o varios polímeros que se seleccionan del grupo que está  
60 constituido por poliácridatos, cauchos naturales y cauchos sintéticos. Generalmente pueden estar contenidos también sistemas de mezcla de masas adhesivas de base distinta, por ejemplo por tanto combinaciones que se basan en dos o varias de las clases de compuestos químicos siguientes: cauchos naturales y sintéticos, poliácridatos, poliuretanos, cauchos de silicona, poliolefinas. También pueden usarse de acuerdo con la invención copolímeros de monómeros de las clases de polímero citadas anteriormente y/o otros monómeros.  
65

Los cauchos naturales que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden seleccionarse básicamente de todas las calidades que pueden obtenerse, tal como por ejemplo tipos crepé, RSS, ADS, TSR o CV, dependiendo del nivel de pureza y viscosidad necesario. Los cauchos sintéticos que pueden usarse de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente del grupo de los cauchos de estireno-butadieno (SBR) estadísticamente copolimerizados, de los cauchos de butadieno (BR), de los poliisoprenos sintéticos (IR), de los cauchos de butilo (IIR), de los cauchos de butilo halogenados (XIIR), de los cauchos de acrilato (ACM), de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y de los poliuretanos y/o sus combinaciones. Además pueden comprender los cauchos sintéticos también elastómeros termoplásticos, por ejemplo copolímeros de bloque de estireno tal como en particular tipos de estireno-isopreno-estireno (SIS) y de estireno-butadieno-estireno (SBS). Pueden usarse también combinaciones discrecionales de distintos cauchos naturales o de distintos cauchos sintéticos o de distintos cauchos naturales así como sintéticos.

La espuma de polímero de acuerdo con la invención puede contener también polímeros del grupo de los poliácridatos. A este respecto es ventajoso cuando al menos una parte de los monómeros subyacentes presenta grupos funcionales que pueden reaccionar en una reacción de reticulación térmica y/o favorecen una reacción de reticulación térmica.

De acuerdo con la invención preferentemente contiene la espuma de polímero en al menos el 25 % en peso, con respecto al peso total de la espuma de polímero, un poliácridato que puede basarse en la siguiente composición de monómeros:

a) ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico de la siguiente fórmula



en la que es  $\text{R}^{\text{I}} = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^{\text{II}}$  un resto alquilo con 4 a 14 átomos de C,

b) monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales, que presentan una reactividad con las sustancias reticuladoras o una parte de las sustancias reticuladoras,

c) opcionalmente otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefínicamente insaturados que pueden copolimerizarse con el componente (a).

Para una aplicación de acuerdo con la invención de la espuma de polímero como adhesivo sensible a la presión se seleccionan las proporciones de los correspondientes componentes (a), (b) y (c) en particular de manera que el producto de polimerización presenta una temperatura de transición vítrea  $\leq 15$  °C (DMA con bajas frecuencias). Para ello es ventajoso seleccionar los monómeros del componente (a) con una proporción del 45 % al 99 % en peso, los monómeros del componente (b) con una proporción del 1 % al 15 % en peso y los monómeros del componente (c) con una proporción del 0 % al 40 % en peso, refiriéndose las indicaciones a la mezcla de monómeros para el "polímero base", o sea sin adiciones de aditivos eventuales al polímero acabado tal como resinas etc.

Para una aplicación no de acuerdo con la invención de la espuma de polímero adhesivo termoplástico en caliente, o sea como un material que se vuelve adhesivo de manera sensible a la presión solo mediante calentamiento, se seleccionan las proporciones de los correspondientes componentes (a), (b) y (c) en particular de manera que el copolímero presente una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre 15 °C y 100 °C, mucho más preferentemente entre 30 °C y 80 °C y de manera especialmente preferente entre 40 °C y 60 °C.

Una espuma de polímero viscoelástica, que puede laminarse por ejemplo en ambos lados con capas adhesivas de manera sensible a la presión, tiene preferentemente una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre -50 °C y +100 °C, de manera especialmente preferente entre -20 °C y + 60 °C, en particular entre 0 °C y 40 °C. Las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) pueden seleccionarse también en este caso de manera correspondiente.

Los monómeros del componente (a) son en particular monómeros plastificantes y/o no polares.

Preferentemente se usan para los monómeros (a) monómeros de acrílico que comprenden ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con grupos alquilo, que contienen de 4 a 14 átomos de C, preferentemente de 4 a 9 átomos de C. Ejemplos de monómeros de este tipo son acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, y sus isómeros ramificados, tal como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son en particular monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales, que pueden contraer una reacción con grupos epoxídicos. Preferentemente se usan por tanto para el componente (b) monómeros con grupos funcionales que se seleccionan del siguiente grupo: grupos hidroxilo, carboxilo, ácido sulfónico, grupos ácido fosfónico, anhídridos de ácido, epóxidos, aminas.

Ejemplos especialmente preferentes de monómeros del componente (b) son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido  $\beta$ -acrililoxiisopropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

Para los poliacrilatos del componente (c) pueden usarse en principio todos los compuestos vinílicamente funcionalizados, que pueden copolimerizarse con el componente (a) y/o el componente (b). Preferentemente sirven estos monómeros también para el ajuste de las propiedades de la espuma de polímero resultante.

A modo de ejemplo se mencionan los siguientes monómeros para el componente (c): acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxi-etilo, acrilato 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, metacrilato de 4-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butilidglicol, acrilato de etilenglicol, monometacrilato de etilenglicol, metacrilato de metoxi polietilenglicol 350, metacrilato de metoxi polietilenglicol 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metilundecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida, adicionalmente amidas sustituidas con N,N-dialquilo, tal como por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-bencilacrilamidas, N-isopropilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, éteres vinílicos, tal como vinilmetiléter, etilviniléter, vinilisobutiléter, ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, haluros de vinilo, cloruro de vinilideno, haluros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, N-vinil-lactama, N-vinilpirrolidona, estireno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno, macromonómeros tales como metacrilato de 2-poliestirenoetilo peso molecular Mw de 4000 a 13000 g/mol), poli(metacrilato de metilo)metacrilato de etilo (Mw de 2000 a 8000 g/mol).

Los monómeros del componente (c) pueden seleccionarse ventajosamente también de manera que éstos contienen grupos funcionales, que fomentan una posterior reticulación química por haces (por ejemplo mediante haces de electrones, 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 y acrilato de alilo.

La espuma de polímero de acuerdo con la invención comprende cavidades formadas por microbalones. Por "microbalones" se entiende microesferas huecas elásticas y por consiguiente que pueden expandirse en su estado básico, que presentan una envoltura de polímero termoplástico. Estas esferas están rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado. Como material de envoltura se usan en particular poliacrilonitrilo, PVDC, PVC o poliacrilatos. Como líquido de bajo punto de ebullición son adecuados en particular hidrocarburos de los alcanos inferiores, por ejemplo isobutano o isopentano, que están incluidos como gas licuado bajo presión en la envoltura de polímero.

Mediante una acción sobre los microbalones, en particular mediante una acción de calor, se ablanda la envoltura de polímero exterior. Al mismo tiempo, el gas expansor líquido que se encuentra en la envoltura se transforma en su estado gaseoso. A este respecto se extienden los microbalones de manera irreversible y se expanden tridimensionalmente. La expansión ha finalizado cuando se compensa la presión interna y la presión externa. Dado que la envoltura polimérica se conserva, se consigue así una espuma de célula cerrada.

Puede obtenerse comercialmente una pluralidad de tipos de microbalones, que se diferencian esencialmente por su tamaño (de 6 a 45  $\mu\text{m}$  de diámetro en el estado no expandido) y sus temperaturas de inicio necesarias para la expansión (de 75 a 220  $^{\circ}\text{C}$ ). Un ejemplo de microbalones que pueden obtenerse comercialmente son los tipos Expancel® DU (DU = *dry unexpanded*) de la empresa Akzo Nobel. Cuando el tipo de microbalones o bien la temperatura de espumación se ha adaptado al perfil de temperatura necesario para la preparación de mezcla de la masa y a los parámetros de la máquina, pueden realizarse también al mismo tiempo en una etapa la preparación de mezcla de la masa y la espumación.

Los tipos de microbalones no expandidos pueden obtenerse también como dispersión acuosa con una proporción de sólidos o bien de microbalones de aprox. el 40 % al 45 % en peso, además también como microbalones unidos a polímero (mezclas básicas), por ejemplo en acetato de etilvinilo con una concentración de microbalones de aprox. el 65 % en peso. Tanto las dispersiones de microbalones como también las mezclas básicas son adecuadas como los tipos DU para la fabricación de espumas de polímero de acuerdo con la invención.

Las espumas de polímero de acuerdo con la invención pueden generarse también con los denominados microbalones expandidos previamente. En este grupo tiene lugar la expansión ya antes de la introducción por mezclado en la matriz de polímero. Los microbalones expandidos previamente pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con la denominación Dualite® o con la denominación de tipos DE (*Dry Expanded*).

De acuerdo con la invención preferentemente presentan al menos el 90 % de todas las cavidades formadas por microbalones un diámetro máximo de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , mucho más preferentemente de 15 a 200  $\mu\text{m}$ . Por el "diámetro máximo" se entiende la extensión máxima de un microbalón en cualquier dirección espacial.

Ha resultado en ensayos que el diámetro del microbalón que puede conseguirse depende mucho del polímero y del procedimiento usado. Para la elección del procedimiento ha resultado ventajoso para la obtención de microbalones expandidos de manera máxima, exponer los microbalones por encima de la temperatura inicio de espumación a una presión por debajo de la presión atmosférica. Según esto si bien se destruyen algunos pocos microbalones muy grandes, la gran mayoría de los microbalones se expanden sin embargo completamente. Así pueden obtenerse espumas sintácticas muy estables, que presentan una distribución de diámetro sumamente baja. Los diámetros promedio que pueden alcanzarse como máximo aumentan con cohesión decreciente del polímero circundante a la temperatura de espumación. Los polímeros y microbalones que pueden usarse de acuerdo con la invención dan como resultado de manera especialmente preferente diámetros promedio de 25 a 40  $\mu\text{m}$ , desviándose la dispersión de los valores promedio de las mediciones individuales del valor promedio total de un patrón en no más de 2  $\mu\text{m}$ .

La determinación de los diámetros se realiza por medio de un borde de criofractura en el microscopio electrónico de barrido de electrones (REM) con aumento de 500 veces. De cualquier microbalón individual se determina gráficamente el diámetro. El valor promedio de una medición individual resulta del valor promedio de los diámetros de todos los microbalones de una criofractura, el valor promedio total resulta del valor promedio de 5 mediciones sencillas. También los microbalones individuales en las espumas sintácticas según este procedimiento presentan una distribución de tamaño muy estrecha, por regla general más del 95 % de todos los microbalones son más pequeños que el doble del valor promedio.

La espuma de polímero de acuerdo con la invención comprende además del 6 % al 16 % en volumen, con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de cavidades que están envueltas por la matriz de espuma de polímero. La expresión "envueltas" se entiende de acuerdo con la invención de modo que con ello se quiere decir una envoltura completa de las correspondientes cavidades.

"Envueltas por la matriz de espuma de polímero" significa que el gas de la respectiva cavidad está rodeado directamente por el material de matriz de la espuma, mientras que el material que rodea directamente la cavidad, en el caso de las cavidades formadas por microbalones, es el material de envoltura de los microbalones. Una espuma de polímero de acuerdo con la invención contiene por consiguiente tanto cavidades con envoltura propia como también cavidades sin envoltura propia, queriéndose decir con la expresión "envoltura propia" un material distinto de la matriz de espuma de polímero. Esta dualidad de las células de espuma es esencial para las propiedades excelentes de la espuma de acuerdo con la invención.

Las cavidades envueltas por la matriz de espuma de polímero contienen preferentemente aire. Este aire resulta del procedimiento presentado posteriormente en este texto para la fabricación de una espuma de acuerdo con la invención.

Preferentemente contiene una espuma de polímero de acuerdo con la invención del 9 % al 15,8 % en volumen, por ejemplo del 10 % al 15,5 % en volumen, en cada caso con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de cavidades, que están envueltas por la matriz de espuma de polímero. Con estas proporciones en volumen preferentes se consiguen en particular las máximas resistencias a la adhesión, lo que es de gran importancia para un uso de acuerdo con la invención de la espuma de polímero como masa adhesiva sensible a la presión.

La proporción en volumen de las cavidades formadas por microbalones con respecto a las cavidades envueltas por la matriz de espuma de polímero asciende preferentemente a de 0,5 a 10, de manera especialmente preferente de 0,6 a 6, en particular de 0,7 a 4 y de manera muy especialmente preferente de 1 a 3, por ejemplo de 2 a 2,6.

Preferentemente presentan al menos el 90 % de todas las cavidades, que están envueltas por la matriz de espuma de polímero, un diámetro máximo de  $\leq 200 \mu\text{m}$ . Por el "diámetro máximo" se entiende la mayor extensión de la respectiva cavidad en una dirección espacial cualquiera. Las cavidades o bien burbujas con el diámetro preferente muestran una tendencia más baja a la confluencia y a la formación asociada a ello de burbujas más grandes. Esto es ventajoso para la homogeneidad del perfil de propiedades por toda la espuma.

5 La determinación de los diámetros se realiza – tal como se ha descrito anteriormente ya para las microesferas huecas – por medio de un borde de criofractura en el microscopio electrónico de barrido de electrones (REM) con aumento de 500 veces. De cualquiera cavidad individual se determina gráficamente el diámetro máximo. El valor promedio de una medición individual resulta del valor promedio de los diámetros de todas las cavidades de una criofractura, el valor promedio total resulta del valor promedio de 5 mediciones sencillas.

10 De acuerdo con la invención es la espuma de polímero una masa adhesiva sensible a la presión. En este caso repercute muy ventajosamente en particular el poder adhesivo que puede conseguirse más alto o bien la resistencia adhesiva más alta en las adhesiones establecidas con la espuma. Las masas adhesivas sensibles a la presión o bien autoadhesivas son aquellas masas adhesivas que son permanentemente pegajosas a temperatura ambiente. Los productos autoadhesivos (o sea productos acabados con masas autoadhesivas tal como bandas autoadhesivas y similares) muestran propiedades viscoelásticas y se adhieren ya tras aplicación de ligera presión sobre la mayoría de las superficies. Una activación mediante humectación o calentamiento no es necesaria.

15 El sistema de masas o bien la composición de la espuma puede seleccionarse además de manera que la espuma de polímero pueda usarse como capa de soporte, en particular para una banda adhesiva en uno o en los dos lados. Para ello se dota una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención en uno o en los dos lados de una capa de masa adhesiva, en particular de una capa de masa autoadhesiva. Las realizaciones anteriores con respecto a la naturaleza química de la espuma de polímero se aplican para ello de manera análoga.

20 Las capas de soporte espumadas pueden usarse también para los denominados “*Seal Tapes*”, revistiéndose éstas en un lado o en cada caso en los dos lados con una masa de polímero en particular no pegajosa o débilmente pegajosa a temperatura ambiente, que se activa y se vuelve pegajosa con la alimentación de energía térmica – una denominada masa adhesiva activable por calor. Las masas adhesivas activables por calor desarrollan de manera suficiente las propiedades adhesivas necesarias para el fin de aplicación solo con alimentación de energía térmica. Como masas adhesivas activables por calor pueden usarse masas adhesivas activables por calor termoplásticas – los denominados adhesivos termoplásticos – y/o masas adhesivas activables por calor reactivas. Por adhesivos termoplásticos se entienden en la mayoría de los casos adhesivos libres de disolventes, que desarrollan solo en el calor una capacidad de flujo suficiente para desarrollar fuerzas (auto)adhesivas. Por masas adhesivas activables por calor reactivas se entienden masas adhesivas, en las que con alimentación de calor tiene lugar una reacción química, de manera que fragua químicamente la masa adhesiva, lo que produce a su vez el efecto adhesivo.

35 Si las *Seal-Tapes* están dotadas en un lado de una capa adhesiva activable con calor, entonces presenta el segundo lado de *Seal-Tape* propiedades autoadhesivas mediante la configuración adhesiva de manera sensible a la presión de la capa de soporte.

40 Las capas de masa autoadhesiva espumadas y/o capas de soporte espumadas ofrecen la ventaja de que pueden prepararse éstas en un gran intervalo de espesor. Entre otras cosas pueden realizarse también capas muy gruesas, que presentan ventajosamente propiedades de absorción de presión y choques y/o propiedades de compensación de la rugosidad. Las bandas autoadhesivas con capa o capas de masas autoadhesiva espumadas de esta manera y/o con capa de soporte espumada de esta manera son especialmente muy adecuadas por tanto para la adhesión en dispositivos con componentes frágiles tal como ventanas.

45 La espuma de polímero de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente como capa en un intervalo de espesor de hasta varios milímetros, de manera especialmente preferente en el intervalo de 20  $\mu\text{m}$  a 5000  $\mu\text{m}$ , en particular de 50  $\mu\text{m}$  a 3000  $\mu\text{m}$ , de manera muy especialmente preferente de 400  $\mu\text{m}$  a 2100  $\mu\text{m}$ . Otra ventaja de las capas de masas autoadhesivas espumadas y/o capas de soporte espumadas es su excelente estabilidad frente a los golpes en frío.

50 El peso volumétrico (densidad aparente) de una espuma de polímero de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 150 a 900  $\text{kg/m}^3$ , mucho más preferentemente de 350 a 880  $\text{kg/m}^3$ . Las bandas adhesivas fabricadas usando la espuma de polímero de acuerdo con la invención pueden estar configuradas como

- 55 - bandas adhesivas de una capa, autoadhesivas en los dos lados – las denominadas “*Transfertapes*” – de una única capa de una masa autoadhesiva espumada;
- bandas autoadhesivas dotadas de manera autoadhesiva en un lado – a continuación “bandas autoadhesivas en un lado” – en las que la capa de masa autoadhesiva es una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención; por ejemplo sistemas de dos capas de una masa autoadhesiva espumada y de una masa autoadhesiva no espumada o de una masa adhesiva activable con calor o de una capa de soporte espumada o no espumada;
- 60 - bandas adhesivas dotadas de manera autoadhesiva en los dos lados – a continuación “bandas autoadhesivas de doble lado” – en las que una, en particular las dos capas de masa autoadhesiva es o bien son una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención, y/o en las que la capa de soporte es una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención;
- 65 - bandas adhesivas de doble lado con una capa adhesiva activable con calor sobre uno de los lados de banda adhesiva y una capa de masa autoadhesiva sobre el otro lado de banda adhesiva, en las que la capa de soporte y/o la capa de masa autoadhesiva es una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención;

- bandas adhesivas de doble lado con una capa adhesiva activable con calor sobre los dos lados de la banda adhesiva, en las que la capa de soporte es una capa de la espuma de polímero de acuerdo con la invención.

A este respecto pueden presentar los productos de doble lado, igual si están pensados para la adhesión o para la obturación, una estructura de producto simétrica o una asimétrica. Preferentemente, los polímeros de la matriz de espuma están reticulados al menos parcialmente para conseguir una mejora de la cohesión. Es ventajoso por tanto añadir a la masa, para la preparación de la matriz de espuma de polímero, agentes reticuladores y eventualmente agentes aceleradores y/o inhibidores (agentes retardadores). A continuación se denominan los componentes añadidos para el inicio y para el control, tal como agentes reticuladores y agentes aceleradores, de manera conjunta también "sistema de reticulación". Como procedimientos de reticulación son adecuados procedimientos de reticulación iniciados por radiación – en particular mediante radiación actínica o ionizante tal como haces de electrones y/o radiación ultravioleta – y/o procedimientos de reticulación iniciados térmicamente, incluyéndose entre los últimos también procedimientos en los que puede aplicarse la energía de activación ya a temperatura ambiente o por debajo de esta sin aplicación adicional de radiación, tal como radiación actínica o ionizante. Una reticulación iniciada por radiación puede conseguirse en particular mediante radiación con haces de electrones y/o con radiación UV. Para ello se han añadido a la masa de polímero que va a reticularse ventajosamente correspondientes agentes reticuladores activables con radiación. Para conseguir con capas, en particular con capas de soporte o bandas adhesivas dotadas de manera adhesiva en los dos lados, una superficie uniforme en los dos lados, puede procederse de manea que estos productos se irradian en los dos lados con las mismas condiciones.

En el caso de una reticulación con haces de electrones se usan ventajosamente dispositivos de radiación tal como sistemas de cátodos lineales, sistemas de escáner o sistemas catódicos multilongitudinales, en cada caso en una realización como acelerador de haz de electrones. Las tensiones de aceleración típicas se encuentran en el intervalo entre 50 kV y 500 kV, preferentemente entre 80 kV y 300 kV. Las dosis de radiación aplicadas oscilan por ejemplo entre 5 y 150 kGy, en particular entre 20 y 100 kGy. Para ello pueden añadirse las sustancias de reticulación usuales (agentes reticuladores por haz de electrones) a la masa de polímero. Se prefiere especialmente la radiación con exclusión de aire mediante inertización con nitrógeno o gases nobles o mediante cubrición en los dos lados con materiales de soporte, tal como láminas dotadas de manera separadora.

Para la reticulación opcional con luz UV pueden añadirse a las matrices de espuma fotoiniciadores que absorben UV, en particular aquéllos compuestos que forman radicales mediante activación con UV. Los fotoiniciadores UV excelentemente adecuados son aquellos compuestos que con la radiación UV contraen una reacción de fotofragmentación, en particular una escisión en la posición  $\alpha$  con respecto a un grupo funcional fotoquímicamente excitable. Los fotoiniciadores de este tipo son aquéllos del tipo Norrish-I. Otros fotoiniciadores excelentemente adecuados son aquéllos compuestos que reaccionan con radiación UV con abstracción de hidrógeno intramolecular, desencadenada mediante un grupo funcional fotoquímicamente excitable, en particular en posición  $\gamma$ . Los fotoiniciadores de este tipo pertenecen al tipo Norrish-II. Además puede ser ventajoso usar fotoiniciadores copolimerizables, introduciéndose de manera polimerizada en el polímero que va a reticularse monómeros que presentan grupos funcionales, que mediante la activación con radiación UV pueden iniciar reacciones de reticulación.

Puede ser ventajoso cuando los polímeros no se reticulan por medio de radiación actínica y/o ionizante. En estos casos puede realizarse la reticulación con exclusión de agentes reticuladores UV y/o de agentes reticuladores por haz de electrones, de modo que también los productos obtenidos no presenten agentes reticuladores UV y/o agentes reticuladores ESH y/o productos de reacción de los mismos.

Una espuma de polímero de acuerdo con la invención muestra propiedades especialmente ventajosas, cuando la masa de polímero que rodea los cuerpos huecos está reticulada de manera homogénea. Si bien las capas gruesas - debido a la intensidad de radiación que disminuye rápidamente por la profundidad de penetración – apenas pueden reticularse de manera homogénea a través del tratamiento habitual por haces de electrones o radiación UV, sin embargo una reticulación térmica remedia esto de manera suficiente. En la preparación de capas especialmente gruesas de una espuma de polímero de acuerdo con la invención, en particular de aquellas capas que tienen más de 150  $\mu$  de espesor, es especialmente ventajoso por tanto cuando la masa de polímero que va a espumarse está dotada de un sistema de agente reticulador térmico.

Como agentes reticuladores de este tipo en particular para poliacrilatos son adecuados isocianatos, en particular isocianatos trimerizados y/o isocianatos libres de agentes de bloqueo y estéricamente impedidos, compuestos de epóxido tal como sistemas de agente reticulador de epóxido-amina, en cada caso en presencia de grupos funcionales en las macromoléculas de polímero, que pueden reaccionar con grupos isocianato o bien grupos epóxido.

Para debilitar la reactividad de los isocianatos, pueden usarse ventajosamente isocianatos bloqueados con grupos funcionales que pueden disociarse térmicamente. Para el bloqueo se usan preferentemente alcoholes alifáticos primarios y secundarios, derivados de fenol, aminas alifáticas primarias y secundarias, lactamas, lactonas y ésteres de ácido malónico.



Si se usan sistemas de epoxido-amina como sistemas de agente reticulador, pueden transformarse las aminas en sus sales para garantizar un aumento del tipo de trabajo. A este respecto se prefieren ácidos orgánicos volátiles (ácido fórmico, ácido acético) o ácidos minerales volátiles (ácido clorhídrico, derivados del ácido carbónico) para la formación de sal.

5 El uso de agentes reticuladores térmicos o bien sistemas de agente reticulador térmicos es ventajoso por tanto en particular para una espuma de polímero de acuerdo con la invención, ya que mediante las cavidades se impide la penetración de radiación actínica en la capa. Mediante las transiciones de fases en las envolturas de cavernas se llega a efectos de refracción y dispersión, de modo que la radiación no puede alcanzar las zonas de capa internas o solo de manera muy reducida, superponiéndose aún este efecto al efecto mencionados anteriormente de una profundidad de penetración en sí limitada. Por tanto es de gran ventaja la reticulación térmica para conseguir una matriz de polímero reticulada de manera homogénea.

15 La espumación de los microbalones que pueden expandirse tiene lugar a temperaturas elevadas, de lo cual resulta un problema básico con el uso de agentes reticuladores térmicos. La elección de los agentes reticuladores mencionados anteriormente, relativamente de lenta reacción y la elección de los sistemas de agente reticulador-acelerador mencionados para la regulación cinética de la reacción de reticulación son especialmente ventajosas para las espumas de polímero de acuerdo con la invención, dado que estos agentes reticuladores pueden soportar las temperaturas necesarias para la espumación.

20 Ha resultado especialmente preferente para la espuma de polímero de acuerdo con la invención un sistema de agente reticulador-acelerador, que comprende al menos una sustancia que contiene grupos epóxido como agente reticulador y al menos una sustancia de acción aceleradora a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión del poliacrilato para la reacción de enlace como agente acelerador. El sistema requiere un contenido de los polímeros en grupos funcionales que puedan contraer reacciones de reticulación con grupos epóxido. Como sustancias que contienen grupos epóxido son adecuados epóxidos multifuncionales, en particular bifuncionales o trifuncionales (o sea aquellos epóxidos con dos o bien tres grupos epóxido), sin embargo también epóxidos de funcionalidad más alta o mezclas de epóxidos de distinta funcionalidad. Como agentes aceleradores pueden usarse preferentemente aminas (interpretadas formalmente como productos de sustitución del amoníaco), por ejemplo aminas primarias y/o secundarias; en particular terciarias y/o multifuncionales. Pueden usarse también sustancias que presentan varios grupos amino, pudiendo ser estos grupos amino grupos amino primarios y/o secundarios y/o terciarios, en particular diaminas, triaminas y/o tetraminas. En particular se seleccionan aquellas aminas que no contraen reacciones con los módulos de polímero o solo contraen reacciones insignificantes. Como agentes aceleradores pueden usarse además por ejemplo aquéllos a base de fósforo, tal como fosfinas y/o compuestos de fosfonio.

35 Por medio de estos sistemas pueden reticularse en particular polímeros a base de ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, conteniendo ventajosamente al menos una parte de los ésteres los grupos funcionales y/o estando presentes comonomeros que presentan los grupos funcionales. Como grupos funcionales del polímero que va a reticularse, en particular de uno tal a base de (met)acrilato, son adecuados especialmente grupos ácido (por ejemplo grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico) y/o grupos hidroxilo y/o grupos anhídrido de ácido y/o grupos epóxido y/o grupos amino. Es especialmente ventajoso cuando el polímero contiene ácido acrílico y/o ácido metacrílico introducido de manera polimerizada.

45 Puede ser ventajoso sin embargo también prescindir de agentes aceleradores, dado que éstos pueden tender por ejemplo al amarilleamiento (en particular sustancias que contienen nitrógeno), lo que puede ser perturbador por ejemplo para polímeros o bien masas de espuma transparentes para aplicaciones en el sector óptico. Como agentes reticuladores, que se las arreglan sin la adición de agentes aceleradores, son adecuados por ejemplo derivados de epoxiciclohexilo; en particular en presencia de grupos ácido carboxílico en el polímero que va a reticularse. Esto puede realizarse por ejemplo por al menos el 5 % en peso de ácido acrílico introducido de manera polimerizada en el polímero. En el polímero que va a reticularse no se han añadido ventajosamente en particular ningún aceptor de protones, ningún donador de par de electrones (base de Lewis) y/o ningún aceptor de par de electrones (ácidos de Lewis). La ausencia de estas sustancias hace referencia a este respecto en particular a agentes aceleradores añadidos de manera externa, o sea no introducidos de manera polimerizada o bien no incorporados en la estructura de polímero, de manera especialmente preferente no se han añadido sin embargo ni agentes aceleradores añadidos de manera externa ni introducidos de manera polimerizada, en particular no se han añadido en absoluto agentes aceleradores. Han resultado especialmente ventajosos los carboxilatos de epoxiciclohexilo tal como carboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metil-3,4-epoxiciclohexilo.

60 Dependiendo del campo de aplicación y las propiedades deseadas de la espuma de polímero de acuerdo con la invención pueden añadirse a ésta otros componentes y/o aditivos, y concretamente en cada caso solos o en combinación con uno o varios otros aditivos o componentes.

65 Preferentemente se añaden mediante mezclado a una espuma de polímero de acuerdo con la invención aditivos tal como por ejemplo resinas, en particular resinas adhesivas y/o resinas termoplásticas. Como resinas en el sentido de este documento se consideran compuestos oligoméricos y poliméricos con un peso molecular promediado en

número  $M_n$  de no más de 5000 g/mol. La proporción de resina máxima se limita a este respecto mediante la capacidad de mezcla con los polímeros – eventualmente mezclados con otras sustancias; en cualquier caso debía formarse entre la resina y los polímeros una mezcla homogénea.

5 Como resinas que se vuelven pegajosas pueden usarse las resinas adhesivas conocidas básicamente por el experto. Se mencionan de manera representativa las resinas de pineno, indeno y colofonio, sus derivados y sales desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados, las resinas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, resinas terpénicas y resinas de terpenofenol así como resinas de hidrocarburo C5, C9 así como otras resinas de hidrocarburos, en cada caso de por sí o en combinación entre sí. De manera especialmente ventajosa pueden  
10 usarse todas las resinas compatibles con la masa de polímero, es decir solubles en ésta; en particular se remiten a todas las resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, alquilaromáticos, resinas de hidrocarburos a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburos hidrogenadas, resinas de hidrocarburos funcionales así como resinas naturales. Las resinas de terpenofenol preferentes son por ejemplo Dertophene T105 y Dertophene T110, un derivado de colofonio hidrogenado preferente es Foral 85.

15 Además opcionalmente puede contener una espuma de polímero de acuerdo con la invención cargas en forma de polvo y granulado, colorantes y pigmentos, en particular también materiales abrasivos y de refuerzo, tal como por ejemplo cretas ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxidos de titanio, óxidos de cinc y/o hollín.

20 Preferentemente contiene la espuma de polímero una o varias formas de creta como carga, de manera especialmente preferente creta Mikrosöhl (empresa Söhlde). En proporciones preferentes hasta el 20 % en peso prácticamente no se modifican las propiedades técnicas de adhesivo (resistencia a la cizalladura a temperatura ambiente, fuerza adhesiva inmediata sobre acero y PE) mediante la adición de carga. Igualmente de manera preferente pueden estar contenidas distintas cargas orgánicas.

25 Los aditivos adecuados para la espuma de polímero de acuerdo con la invención son además – seleccionados independientemente de otros aditivos – esferas huecas de polímero que no pueden expandirse, esferas macizas de polímero, esferas huecas de vidrio, esferas macizas de vidrio, esferas huecas cerámicas, esferas macizas cerámicas y/o esferas macizas de carbono (“*Carbon Micro Balloons*”).

30 Además puede contener la espuma de polímero de acuerdo con la invención cargas difícilmente inflamables, por ejemplo polifosfato de amonio; cargas eléctricamente conductoras, por ejemplo hollín conductor, fibras de carbono y/o esferas revestidas de plata; aditivos ferromagnéticos, por ejemplo óxidos de hierro-(III); antioxidantes, agentes protectores frente a la luz y/o agentes protectores frente al ozono.

35 Opcionalmente pueden estar contenidos plastificantes. Como plastificantes pueden dosificarse por ejemplo poliácridatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas blandas, fosfatos o polifosfatos.

40 La adición de ácidos silícicos, ventajosamente de ácido silícico precipitado, modificado en superficie con dimetildiclorosilano, puede aprovecharse para ajustar la resistencia al cizallamiento térmico de la espuma de polímero.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de una espuma de polímero, que comprende las siguientes etapas:

- 45
- a) mezclar al menos el material de matriz de la espuma de polímero con aire;
  - b) introducir mediante mezclado los microbalones en la mezcla de la etapa a);
  - c) separar proporciones de aire de la mezcla con aplicación de una caída de presión, de modo que la espuma de polímero contengan del 6 % al 16 % en volumen, con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de  
50 aire;
  - d) esparcir la mezcla;

en el que las etapas a) y b) se desarrollan al mismo tiempo o sucesivamente, la etapa c) se realiza tras la etapa a) y  
55 la etapa d) se realiza tras las etapas a) a c), la espuma de polímero es una masa adhesiva sensible a la presión, los microbalones son microesferas huecas que pueden expandirse en su estado básico, rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado y que presentan una envoltura de polímero termoplástico y, siempre que se introduzcan microbalones no expandidos y/o que van a expandirse aún posteriormente en la mezcla,  
60 puede realizarse su expansión en cualquier momento tras su introducción.

La adición de los microbalones puede realizarse por tanto a una mezcla de aire de material de matriz existente, o se mezclan entre sí el material de matriz, aire y los microbalones al mismo tiempo. Las etapas a) y b) pueden desarrollarse por consiguiente tanto al mismo tiempo o bien como una única etapa como también sucesivamente. La etapa c) puede realizarse tras las etapas a) y b), sin embargo también tras la etapa a) y antes de la etapa b).

“Separar proporciones de aire” significa que el aire no se separa completamente, sino solo en una cierta proporción de la mezcla.

5 La propia espumación puede tener lugar ya tras las etapas a) y b), sin embargo también solo tras el esparcimiento de la mezcla. Siempre que se introduzcan microbalones no expandidos y/o que van a expandirse aún posteriormente en la mezcla, puede realizarse su expansión en particular tras las etapas b), c) o d).

10 En una forma de configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se conduce o bien se moldea la espuma de polímero tras su generación entre al menos dos rodillos giratorios. De manera especialmente preferente se moldea la espuma de polímero tras su generación entre al menos dos rodillos que giran en dirección opuesta con la misma velocidad entre dos papeles separadores.

15 Las configuraciones posibles del procedimiento de acuerdo con la invención se explican a continuación por medio de las figuras 1 a 4.

20 En un procedimiento de acuerdo con la figura 1 se añaden los productos de partida E, que deben formar la matriz que va a espumarse, y los microbalones MB en una unidad de mezclado 2 continua, por ejemplo en una prensa extrusora de rodillos planetarios (PWE). En la zona de entrada de la unidad de mezclado se transporta simultáneamente aire en la parte de mezclado 21, por ejemplo por medio de un tornillo de relleno usado en la zona de entrada.

25 Existe sin embargo también la posibilidad de disponer la masa de matriz K libre de disolventes preparada a través de una prensa extrusora transportadora 1, tal como por ejemplo una prensa extrusora de un solo husillo (ESE), y un tubo flexible 11 calentado o a través de una masa fundida de barril 5 y un tubo flexible 51 calentado en la unidad de mezclado 2 continua por medio de inyección 23 y además dosificar los microbalones MB en la zona de entrada o a través de una entrada del alimentador lateral en la zona delantera de la unidad de mezclado. Como alternativa pueden inyectarse los microbalones en una pasta con sobrepresión, por ejemplo en el punto de dosificación 24.

30 Los microbalones MB se mezclan ahora con la masa K libre de disolventes o con los productos de partida E para dar un sistema de masa homogéneo en la unidad de mezclado 2 y se calientan en la primera zona de calentamiento y mezclado 21 de la unidad de mezclado 2 hasta la temperatura, que es necesaria para la expansión de los microbalones.

35 En el segundo anillo de inyección 24 pueden añadirse otros aditivos o cargas 25, tal como por ejemplo promotores de reticulación.

Para poder introducir aditivos o cargas 25 térmicamente sensibles, se enfrían preferentemente el anillo de inyección 24 y la segunda zona de calentamiento y de mezclado 22.

40 El sistema de masa S espumado se transfiere a continuación a otra unidad de mezclado 3 continua, por ejemplo a una prensa extrusora de doble husillo (DSE), y puede mezclarse ahora con otras cargas o aditivos, tal como por ejemplo componentes de reticulación y/o catalizadores, con temperaturas moderadas, sin destruir los microbalones MB expandidos. Estos componentes pueden añadirse en los puntos de dosificación 32 y 33. Se recomienda dotar la zona de mezclado de la unidad de mezclado 3 de una regulación de la temperatura 31 de la camisa.

45 La transferencia desde la primera unidad de mezclado a la segunda unidad de mezclado puede realizarse o bien en caída libre o por medio de una conexión tubular o de tubo flexible. A este respecto ha resultado útil una bomba para la creación de presión controlada.

50 Antes de la salida de la composición de la boquilla se extrae de manera controlada, en una zona de vacío o bien de vacío parcial, el aire introducido por medio del vacío parcial aplicado. Entre el último punto de dosificación y la zona de vacío se crea una obturación por medio de los elementos de amasado o de un blíster, para generar un vacío parcial constante. La masa espumada con la proporción de aire-microbalones ajustada de acuerdo con lo deseado se distribuye previamente en una boquilla, regulándose la presión entre la salida de la prensa extrusora y la boquilla también en este caso por medio de una bomba.

60 Con un dispositivo 4 de revestimiento por rodillos se calandra la masa espumada S y se aplica por revestimiento sobre un material de soporte 44 en forma de banda, por ejemplo sobre papel separador. Puede tener lugar aún una espumación posterior en el espacio entre rodillos. El dispositivo 4 de revestimiento por rodillos está constituido preferentemente por un rodillo de racleado 41 y un rodillo de revestimiento 42. En el último se conduce el papel separador 44 a través de un rodillo receptor 43, de modo que el papel separador 44 toma la masa espumada S del rodillo de revestimiento 42.

65 En caso de espesores de capa muy altos es ventajoso moldear la masa entre dos papeles separadores, que se conducen a través de los rodillos 41 y 42, de modo que se encuentre la masa espumada entre estos papeles separadores. Este modo de procedimiento mejora el aspecto del revestimiento.

5 Durante el calandrado por rodillos se presionan los microbalones MB expandidos de nuevo en la matriz de polímero de la masa espumada S y por consiguiente genera una superficie lisa o bien con la espumación de masas autoadhesivas genera una superficie permanentemente adhesiva (de manera no reversible) con pesos volumétricos muy bajos de hasta 150 kg/m<sup>3</sup>. Además se introducen mediante mezclado las burbujas de gas contenidas en la superficie de la capa de espuma con la acción de los rodillos otra vez en la matriz y se distribuyen de manera uniforme.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse también sin la segunda unidad de mezclado 3 continua. Una conducción del procedimiento correspondiente a esto se muestra en la figura 2, siendo las referencias existentes iguales a las de la figura 1. Delante de la boquilla se extrae de manera controlada el aire introducido en una zona de vacío por medio del vacío parcial aplicado. Como alternativa, por medio del estrechamiento de la sección transversal adecuado de la boquilla puede ajustarse la presión en la boquilla de modo que la cantidad de aire no deseada se expulsa de manera controlada hacia atrás contra el flujo.

15 En la figura 3 está representado un procedimiento, en el que los microbalones se expanden solo tras el mezclado final de la masa adhesiva y tras la salida de una boquilla con caída de la presión.

20 Los componentes de matriz K se funden en una prensa extrusora alimentadora 1, por ejemplo en una prensa extrusora transportadora de un solo husillo, y como masa fundida polimérica se transporta a través de un tubo flexible 11 que puede calentarse o una pieza de conexión similar hacia una unidad de mezclado 2, por ejemplo una prensa extrusora de doble husillo, con una zona de mezclado 21 con temperatura regulable. Con la masa alimentada se extrae al mismo tiempo el aire de manera controlada. A través de la abertura de dosificación 22 se añade ahora el agente acelerador. Igualmente existe la posibilidad de alimentar aditivos o cargas adicionales, tal como por ejemplo pastas de color, a través de otros puntos de dosificación existentes tal como por ejemplo 23.

25 Antes de abandonar la unidad de mezclado 2 se ajusta la proporción de aire de la masa fundida polimérica así mezclada en la zona de vacío. A continuación se transporta la masa a través de un tubo flexible 24 que puede calentarse hacia otra unidad de mezclado 3 dotada de un anillo obturador deslizante 36, por ejemplo en una prensa extrusora de rodillos planetarios. La obturación anular deslizante sirve para suprimir una entrada de aire adicional en la unidad de mezclado 3.

30 La unidad de mezclado 3 dispone de varias zonas de mezclado 31, 32 con temperatura regulable y de diversas posibilidades de inyección o bien dosificación 33, 34, 35, para mezclar la masa fundida polimérica ahora con otros componentes. A través del punto de dosificación 34 puede añadirse por ejemplo una resina y a través de 35 una mezcla de microbalones-agente reticulador y puede introducirse mediante preparación de mezcla en la zona de mezclado 32.

35 La mezcla de masa fundida producida se transfiere a través de una pieza de conexión u otra unidad transportadora, tal como por ejemplo una bomba de rueda dentada 37, a una boquilla 5. Tras abandonar la boquilla, o sea tras la caída de la presión, se expanden los microbalones introducidos, de modo que se produce una masa autoadhesiva espumada S, que se moldea a continuación por medio de una calandria de rodillos 4 para obtener una banda. El procesamiento de la mezcla de masa fundida polimérica se realiza en la variante de procedimiento de acuerdo con la figura 3 lo más tardar a partir de la adición de los microbalones hasta la salida de la boquilla de manera controlada con sobrepresión  $\geq 10$  bar, para impedir una expansión previa de los microbalones.

40 También la figura 4 muestra un procedimiento, en el que los microbalones se expanden solo tras el mezclado final de la masa adhesiva y tras la salida de la boquilla con caída de la presión, siendo las referencias existentes, cuando no se describa lo contrario, iguales a las de la figura 1.

45 Los componentes de matriz K preparados según la etapa de preparación 1 se funden en una prensa extrusora alimentadora 1 y como masa fundida polimérica se transporta a través de un tubo flexible 11 que puede calentarse o una pieza de conexión similar hacia una unidad de mezclado 2, por ejemplo una prensa extrusora de rodillos planetarios. Otros aditivos pueden añadirse a través de la zona de entrada (por ejemplo sólidos, tal como granulados), a través de los anillos de ataque 23, 24 (medios líquidos, pastas, sistemas de reticulación) o a través de alimentadores laterales adicionales (sólidos, pastas etc.) en la unidad de mezclado. En la zona de entrada de la unidad de mezclado 2 se transporta aire por medio de un husillo hacia la parte de mezclado 21.

50 Los parámetros mecánicos, tal como la temperatura, número de revoluciones etc. de la unidad de mezclado se seleccionan de modo que se produzca una mezcla S homogénea, que presente una consistencia a modo de espuma. En otra unidad de mezclado 3, por ejemplo una prensa extrusora de doble husillo, pueden añadirse además aditivos a través de 32, por ejemplo agentes aceleradores, pastas de color etc. La proporción de aire de la mezcla de polímero así homogeneizada se ajusta ahora en la zona de vacío por medio de bombas regulables. Mediante la instalación de un blíster (estrechamiento de la sección transversal) 34 se obtura la unidad de mezclado, de modo que puede alimentarse a través de un sitio de dosificación 35 con contrapresión  $> 8$  bar una pasta de microbalones libres de burbujas de aire. Los parámetros mecánicos de la unidad de mezclado se seleccionan de

modo que puedan introducirse otros aditivos de manera uniforme y los microbalones provoquen la espumación tras la salida de la boquilla.

5 La mezcla de masa fundida S producida se transfiere a través de una pieza de conexión u otra unidad transportadora, tal como por ejemplo una bomba de rueda dentada 37, a una boquilla 6.

10 Tras abandonar la boquilla, o sea tras la caída de la presión, se expanden los microbalones introducidos, de modo que se produce una masa autoadhesiva espumada S, que se moldea en forma de banda a continuación por medio de una calandria de rodillos 4.

10 El procesamiento de la mezcla de masa fundida polimérica se realiza también en la variante de procedimiento de acuerdo con la figura 4 tras la adición de la pasta de microbalones hasta la salida de la boquilla de manera controlada con sobrepresión  $\geq 8$  bar, para impedir una expansión previa de los microbalones en la prensa extrusora.

## 15 Ejemplos

Procedimientos de prueba

20 Siempre que no se indique lo contrario, se realizaron las pruebas en condiciones estándar, o sea a  $23 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad relativa.

Peso volumétrico/densidad:

25 I.1 Determinación de la densidad por medio del picnómetro:

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.

30 A partir de las diferencias de peso se calcula la densidad del cuerpo:

Es

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

40 Entonces resulta la densidad del cuerpo sólido en:

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

45 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).

I.2 Procedimiento rápido de determinación de la densidad a través de la carga de masa y el espesor de capa:

50 El peso volumétrico o bien la densidad  $\rho$  de una masa autoadhesiva revestida se determina a través de la relación del peso por unidad de superficie con respecto al respectivo espesor de capa:

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

55 MA = carga de masa/peso por unidad de superficie (sin peso de revestimiento) en  $[kg/m^2]$   
d = espesor de capa (sin espesor de revestimiento) en [m]

También en este procedimiento se obtiene la densidad aparente.

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

5 Fuerza adhesiva a 90 ° sobre acero:

10 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 pulida (acero inoxidable 302 según ASTM A 666; 50 mm x 125 mm x 1,1 mm; superficie recocida brillante; rugosidad de la superficie  $50 \pm 25$  nm de desviación aritmética promedio de la línea base). 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. Después se realiza el arrollamiento de la muestra de prueba sobre la base de acero. Para ello se arrolla la cinta con un rodillo de 2 kg  
15 cinco veces en vaivén, con una velocidad de arrollamiento de 10 m/min. Inmediatamente tras el arrollamiento se desliza la placa de acero en un soporte especial de una máquina de prueba de tracción de Zwick. Se retira hacia arriba la tira adhesiva a través de su extremo libre en un ángulo de 90 ° con una velocidad en peso de 300 mm/min, y se determina la fuerza necesaria para ello. Los resultados de medición están indicados en N/cm y están promediados a partir de tres mediciones.

20 Determinación de la proporción en volumen de cavidades que están envueltas por la matriz de espuma de polímero:

25 El punto de partida de esta determinación es la densidad del material de matriz espumado (o sea dotado de microbalones expandidos) sin aire introducido. Se determina en primer lugar la densidad de la espuma de polímero que contiene aire introducido. A partir de esta densidad se determina a través de

$$\rho(\text{proporción de aire 0\%}) - \rho(\text{proporción de aire x\%})$$

30 la diferencia de masas por unidad de volumen. Según

$$V = m / \rho(\text{proporción de aire 0\%}),$$

35 en la que m es la diferencia de masas determinada ahora mismo, resulta el volumen de la espuma de polímero desplazada por el aire introducido sin aire introducido. Si se relaciona éste con el volumen tomado como base en la determinación de la densidad, resulta la proporción en volumen de las cavidades rodeadas por la matriz de espuma de polímero. De manera análoga se determina la proporción en volumen de las cavidades formadas por los microbalones con la densidad del material de matriz (sin microbalones, sin aire introducido) como magnitud de referencia.

40 El peso propio del aire introducido o bien de los microbalones rellenos de gas se pasa por alto en la determinación de las correspondientes proporciones en volumen.

Dureza de recalcado:

45 La dureza de recalcado es la fuerza de compresión en  $\text{N/cm}^2$  determinada en caso de una deformación establecida de la espuma durante el proceso de carga.

50 Del material que va a someterse a prueba se cortaron probetas con una dimensión de 50 x 50 mm. Las muestras cortadas se acondicionaron durante 24 h en el clima de prueba y a continuación se colocaron de manera centrada bajo las placas de compresión de una máquina de prueba de tracción/compresión con dispositivo de recalcado. Las placas de compresión se condujeron conjuntamente con una velocidad de 10 mm/min en tanto que la muestra estuviera expuesta a una fuerza previa de 0,1 kPa. Al alcanzarse esta fuerza previa se midió la distancia de las placas de compresión una con respecto a otra y por consiguiente se determinó el espesor de la probeta antes de la deformación por recalcado.

55 La probeta se sometió a deformación por recalcado ahora cuatro veces con una velocidad de 50 mm/min en el porcentaje indicado y se descargó de nuevo hasta obtener el espesor de partida, determinándose en cada caso la fuerza de compresión con la deformación requerida. Los valores medidos se calcularon en  $\text{N/cm}^2$  con respecto a la sección transversal inicial de las muestras de 2500  $\text{mm}^2$ . Además se determinó la capacidad de reposicionamiento  
60 realizada por la muestra en cada caso en el primer ciclo de deformación por recalcado y se indicó como  $\Delta W$ .

Tabla 1: Materias primas usadas:

Compuesto químico	Nombre comercial	Fabricante	n.º CAS
peroxidicarbonato de bis-(4-terc-butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
pentaeritritol-tetraglicidiléter	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
	Denacol™ EX-411	Nagase Chemtex Corp.	
carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano	Uvacure® 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
trietilentetramina	Epikure® 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
microbalones (MB)	Expancel 051 DU40	Expancel Nobel Industries	
resina de terpenofenol	Dertophene T110	D.R.T.	73597-48-5
preparación acuosa de pigmento de hollín (40 % de proporción de pigmento)	Levanyl Schwarz N-LF	Lanxess Deutschland GmbH	
cocoalquil-N,N-polióxietilén-amina	Ethomeen C/25	Akzo	61791-14-8
Pasta: Expancel 051 DU 40 41 % en Levanyl Schwarz N-LF			
Pasta: Expancel 051 DU 40 55 % en Ethomeen C/25			

Etapa de preparación H1 para el polímero base K1:

5 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 conducción durante 45 minutos de gas nitrógeno con agitación se calentó altamente el reactor hasta 58 °C y se añadieron 40 g de AIBN. A  
 10 continuación se calentó el baño de calentamiento exterior hasta 75 °C y se realizó la reacción de manera constante a esta temperatura externa. Tras 1 h se añadieron de nuevo 40 g de AIBN y tras 4 h se diluyó con 10 kg de mezcla de acetona/isopropanol (94:6).

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 interrumpió la polimerización y se enfrió la mezcla hasta  
 15 temperatura ambiente. El poliácrlato obtenido 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, una polidispersidad D ( $M_w/M_n$ ) de 8,9 y una temperatura de transición vítrea estática  $T_g$  de -35,6 °C.

Etapa de preparación H2: concentración del adhesivo termoplástico sensible a la presión

20 Los copolímeros de acrilato (polímero base K1) se liberan por medio de la prensa extrusora de un solo husillo (prensa extrusora de concentración, Berstorff GmbH, Alemania) en gran parte del disolvente (contenido en disolvente residual  $\leq 0,3$  % en peso; véase en los ejemplos individuales). A modo de ejemplo están representados en este caso los parámetros de la concentración. El número de revoluciones del husillo ascendía a 150 r/min, la  
 25 corriente del motor 15 A, se realizó un caudal de 58,0 kg de líquido/h. Para la concentración se aplicó un vacío en 3 domos distintos. Los vacíos parciales ascendían en cada caso a entre 20 mbar y 300 mbar. La temperatura de salida de la masa fundida concentrada se encuentra en aprox. 115 °C. El contenido en sólidos ascendía tras esta etapa de concentración al 99,8 %.

30 Tabla 2: Composiciones de las muestras de ensayo en los ejemplos

Ejemplo	Masa adhesiva base K	Aditivos	Proporción de los aditivos [% en peso]	Según el procedimiento de preparación de acuerdo con la figura
1 - 5	K1	Polypox R16	0,1354	4
		Epikure 925	0,1414	
		Expancel 051 DU40	0,70	
		Dertophene T110	28,50	
		Levanyl schwarz N-LF	1,00	

Ejemplo	Masa adhesiva base K	Aditivos	Proporción de los aditivos [% en peso]	Según el procedimiento de preparación de acuerdo con la figura
6 - 10	K1	Polypox R16	0,1354	1
		Epikure 925	0,1414	
		Expancel 051 DU40	0,70	
		Dertophene T110	28,09	
		Levanyl N-LF	0,47	

Desarrollo de la fuerza de adhesión dependiendo de la proporción de aire incluida:

5 Las masas autoadhesivas de los ejemplos 1 - 5 se prepararon según el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la figura 4. Los microbalones se dosificaron por tanto como pasta con una proporción del 41 % en Levanyl N-LF con contrapresión > 8 bar. La sobrepresión de al menos 8 bar se mantiene hasta la salida de la boquilla, de modo que los microbalones no se expanden hasta abandonar la boquilla. Mediante la etapa de desgasificación conectada previamente a la espumación puede extraerse aire de manera controlada a través de una bomba de vacío regulable.

10 En las muestras de ensayo de los ejemplos 1 - 5 se aplicó en cada caso un vacío parcial de distinta fuerza (1013 - 100 mbar absoluto), de modo que se generaron proporciones de aire graduadas en el sistema de masa adhesiva.

15 Todas las muestras son sistemas de masa adhesiva de una sola capa, que se aplicaron por revestimiento sobre un recubrimiento. Los correspondientes resultados de ensayo están representados en la tabla 3.

Tabla 3: Ejemplos 1 - 5 – resultados

Ejemplo		1 (comp.)	2	3	4	5 (comp.)	
Carga de masa	[g/m <sup>2</sup> ]	1663	1548	1475	1415	1347	
Espesor de capa	[µm]	1996	1985	1980	2004	1998	
Densidad	[kg/m <sup>3</sup> ]	833	780	745	706	674	
Presión en la zona de vacío	[mbar]	100	250	400	700	1013	
Fuerza adhesiva a 90 °	inmediatamente <i>comportamiento de rotura</i>	[N/cm]	17,3 <i>adhesivo</i>	18,2 <i>adhesivo</i>	20,1 <i>adhesivo</i>	15,4 <i>adhesivo</i>	18,0 <i>adhesivo</i>
	3 d de colocación <i>comportamiento de rotura</i>	[N/cm]	39,5 <i>adhesivo</i>	47,2 <i>parcialmente disociado</i>	56,5 <i>disociado</i>	48,7 <i>disociado</i>	45,5 <i>disociado</i>
Proporción de aire	[% en volumen]	0	6,4	10,6	15,2	19,1	

comp. = ejemplo de comparación

20 Sin aire incluido, tal como en el ejemplo 1, es la fuerza cohesiva de la banda adhesiva tan grande que ésta se descascarilla durante la retirada tras 3 d de colocación de manera adhesiva de la base adhesiva que va a someterse a ensayo.

25 Con proporciones de aire aún relativamente bajas (ejemplo 2) comienza la banda adhesiva ya a disociarse durante la retirada, y la fuerza medida alcanza un nivel más alto.

30 Con una proporción del 10,6 % en volumen de aire tal como en el ejemplo 3 se observa una disociación de la espuma completa y la fuerza adhesiva ha aumentado un 43 %.

Comportamiento de dureza de recalado dependiendo de la proporción de aire incluida:

35 Las muestras de ensayo de los ejemplos 6 - 10 se prepararon según el procedimiento de acuerdo con la figura 1. Es decir los microbalones se dosificaron como sólido (polvo) y la espumación se realiza ya antes del mezclado final de la masa de polímero y antes de la desgasificación.

40 En la desgasificación de masa de polímero ya espumada, además de la extracción del aire se destruye también una parte de los microbalones muy expandidos. Los resultados de ensayo están representados en la tabla 4.



Tabla 4: Ejemplos 6 - 10 – Resultados

Ejemplo	Carga de masa [g/m <sup>2</sup> ]	Espesor de capa [μm]	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Presión en la zona de vacío [mbar]	Proporción de aire [% en vol.]	Ciclos	F [N/cm <sup>2</sup> ] deformación por recalado				ΔW [J/m <sup>2</sup> ]
							3 %	7 %	10 %	14 %	
6	801	1169	685	1013	15,6	1	2,83	4,79	5,9	6,85	218,38
						2	0,46	3,47	4,94	6,21	
						3	0,13	3,02	4,62	5,97	
						4	0,04	2,73	4,41	5,79	
7	879	1120	785	750	11,2	1	1,83	4,52	5,95	7,09	240,69
						2	0,44	3,02	4,98	6,49	
						3	0,14	2,43	4,59	6,24	
						4	0,01	1,99	4,36	6,06	
8	958	1138	842	600	7,3	1	2,97	5,76	7,19	8,5	300,85
						2	0,32	3,98	6,01	7,72	
						3	0,06	3,29	5,58	7,35	
						4	0,01	2,82	5,3	7,21	
9 (comp.)	998	1103	905	400	3,9	1	2,35	6,05	8,04	9,63	316,64
						2	0,36	3,88	6,64	8,72	
						3	0,17	2,9	6,07	8,29	
						4	0,07	2,15	5,72	8,05	
10 (comp.)	1028	1109	927	200	0,5	1	3,45	7,25	9,59	11,36	359,5
						2	0,22	4,7	7,83	10,15	
						3	0	3,66	7,16	9,72	
						4	0	2,86	6,71	9,4	

5 Una mezcla de burbujas de aire y microbalones expandidos influye en el comportamiento de dureza de recalado de manera positiva. Cuanto más aire esté incluido, más fácilmente puede comprimirse la banda adhesiva espumada.

10 Con proporción de aire creciente disminuye además el trabajo que ha de realizarse por la muestra tras realizar la deformación por recalado, para reducir el espesor de la muestra de nuevo al valor de partida (trabajo de reposicionamiento ΔW). Por consiguiente, también se mejora la capacidad de reposicionamiento mediante el aire producido.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Espuma de polímero, que comprende cavidades formadas por microbalones así como del 6 % al 16 % en volumen, con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de cavidades que están envueltas por la matriz de espuma de polímero, caracterizada por que la espuma de polímero es una masa adhesiva sensible a la presión y los microbalones son microesferas huecas que pueden expandirse en su estado básico, rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado y que presentan una envoltura de polímero termoplástico.
- 10 2. Espuma de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que al menos el 90 % de todas las cavidades que están envueltas por la matriz de espuma de polímero presentan un diámetro máximo de  $\leq 200 \mu\text{m}$ .
- 15 3. Espuma de polímero de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la espuma de polímero contiene en al menos el 25 % en peso, con respecto al peso total de la espuma de polímero, uno o varios polímeros, seleccionados del grupo que está constituido por poliacrilatos, cauchos naturales y cauchos sintéticos.
- 20 4. Espuma de polímero de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que al menos el 90 % de todas las cavidades formadas por microbalones presentan un diámetro máximo de 10 a  $500 \mu\text{m}$ .
- 25 5. Procedimiento para la fabricación de una espuma de polímero, que comprende las siguientes etapas:  
a) mezclar al menos el material de matriz de la espuma de polímero con aire;  
b) introducir mediante mezclado los microbalones en la mezcla de la etapa a);  
c) separar proporciones de aire de la mezcla con aplicación de una caída de presión, de modo que la espuma de polímero contenga del 6 % al 16 % en volumen, con respecto al volumen total de la espuma de polímero, de aire;  
d) esparcir la mezcla,  
en el que las etapas a) y b) se desarrollan al mismo tiempo o sucesivamente,  
la etapa c) se realiza tras la etapa a),  
la etapa d) se realiza tras las etapas a) a c),  
30 la espuma de polímero es una masa adhesiva sensible a la presión,  
los microbalones son microesferas huecas que pueden expandirse en su estado básico, rellenas con líquidos de bajo punto de ebullición o gas licuado y que presentan una envoltura de polímero termoplástico y siempre que se introduzcan microbalones no expandidos y/o que van a expandirse aún posteriormente en la mezcla, puede realizarse su expansión en cualquier momento tras su introducción.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que la espuma de polímero se moldea tras su generación entre al menos dos rodillos giratorios.

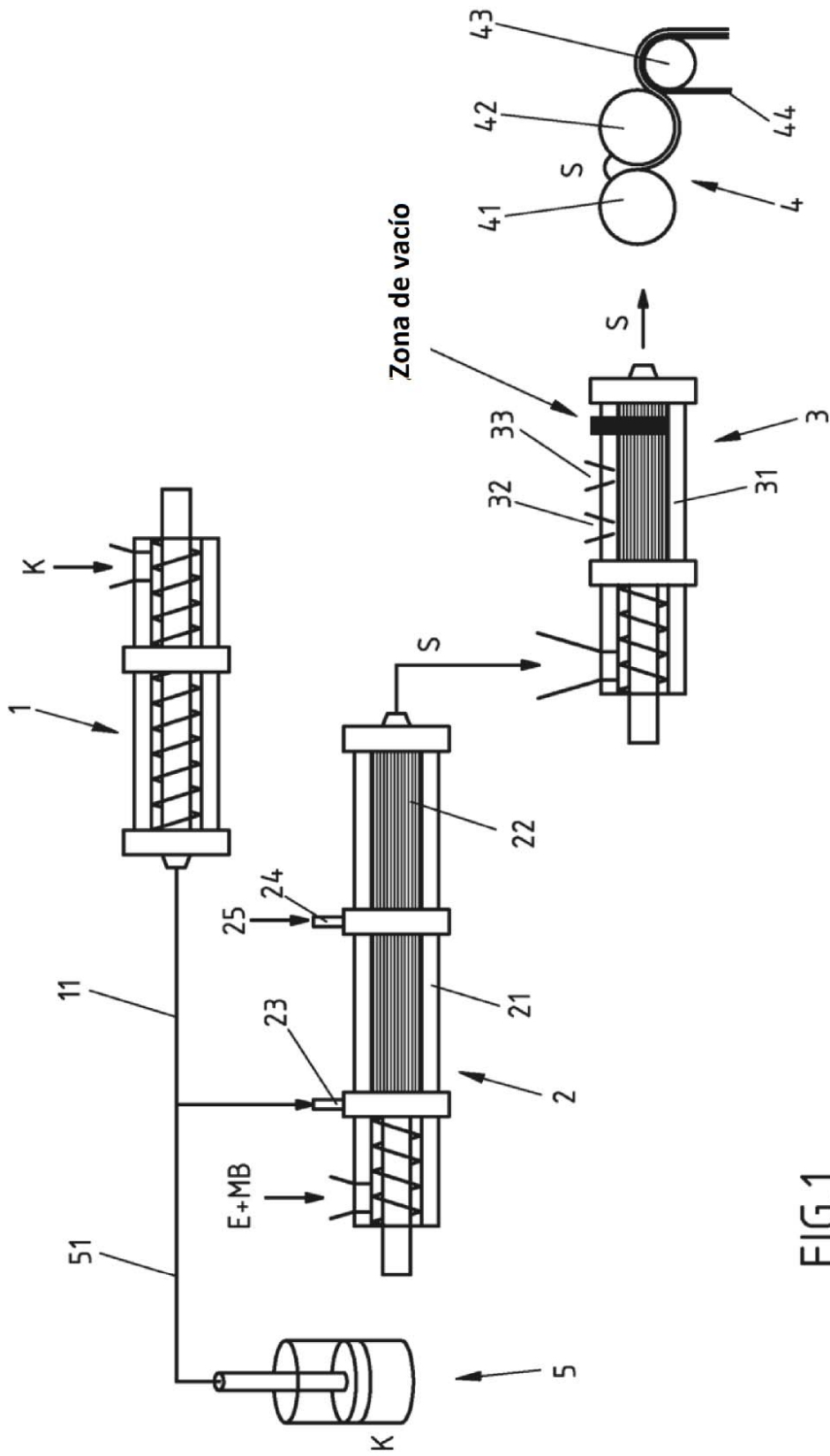


FIG.1

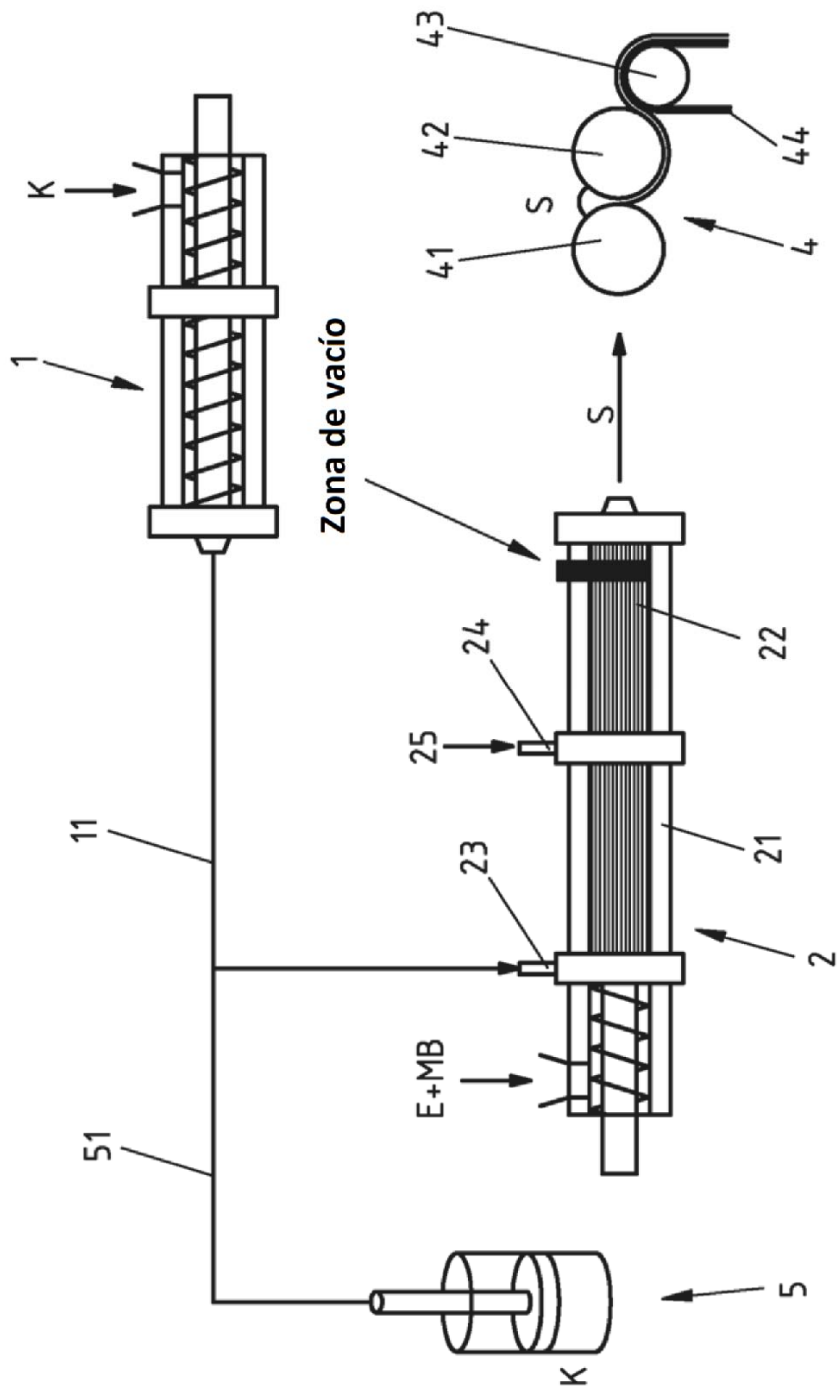


FIG.2

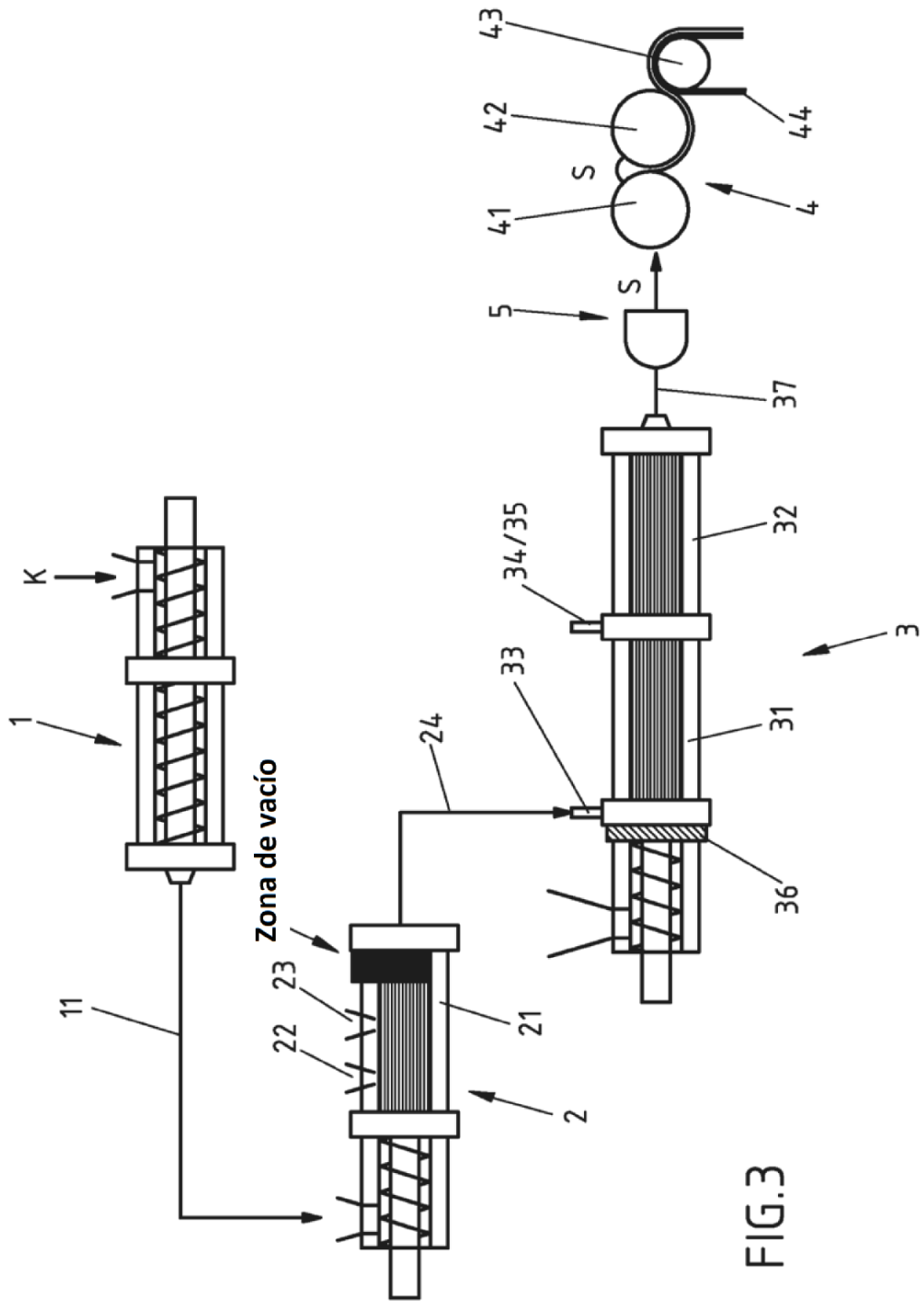


FIG.3

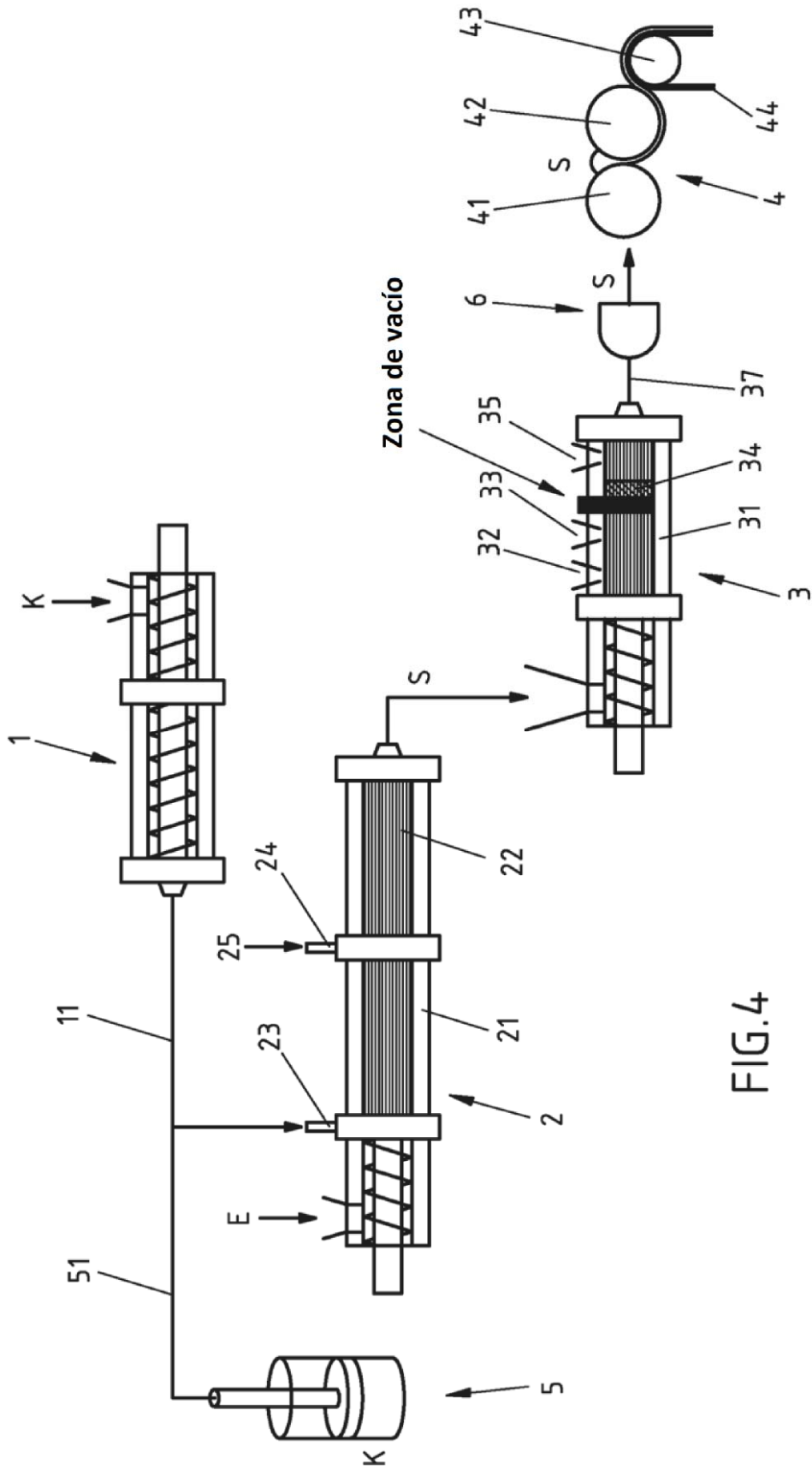


FIG.4